

PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

Patent number: JP2002323728
Publication date: 2002-11-08
Inventor: TSUKADA KAZUYA
Applicant: KONISHIROKU PHOTO IND
Classification:
- international: G03C1/043; G03C5/26; G03C5/30; G03C5/38;
G03C1/04; G03C5/26; G03C5/30; G03C5/38; (IPC1-7):
G03C1/043; G03C5/26; G03C5/30; G03C5/38
- european:
Application number: JP20010125795 20010424
Priority number(s): JP20010125795 20010424

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002323728

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing method for a silver halide photographic sensitive material by which the occurrence of unevenness in density causing a fatal mistake in diagnosis and defects in density due to the sticking of silver sludge and crystals is suppressed under severe processing conditions, e.g. reduced replenishment of a processing solution, prolonged continuous processing or fatigue or concentration of a processing solution when a silver halide photographic sensitive material is processed with an automatic processing machine. **SOLUTION:** In the processing method in which a silver halide photographic sensitive material having a silver halide photographic emulsion layer and a non-photosensitive hydrophilic colloidal layer on the base is processed with an automatic processing machine having at least a developing solution, a fixing solution and washing water, the sensitive material contains a compound of the formula Rf-(O-Rf)ⁿ-L₁-X_m or [(Rf'O)_n1-(PFC)-CO-Y₁]_k-L₂-X'_m and the developing solution contains reductones.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-323728

(P2002-323728A)

(43)公開日 平成14年11月8日(2002.11.8)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マーク(参考)
G 0 3 C	1/043	G 0 3 C	2 H 0 1 6
5/26	5 2 0	5/26	5 2 0
5/30		5/30	
5/38		5/38	

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 25 頁)

(21)出願番号 特願2001-125795(P2001-125795)	(71)出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22)出願日 平成13年4月24日(2001.4.24)	(72)発明者 塚田 和也 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会 社内
	F ターム(参考) 2H016 A001 AF01 AG00 AG03 2H023 CD05

(54)【発明の名称】 ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法

(57)【要約】

【課題】 自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料を処理する際の、処理液低補充化、連続処理の長期維続化、処理液疲労濃縮化等の過酷な処理条件下で発生しやすくなる診断上致命的となる濃度ムラ、銀スラッジや結晶付着による濃度欠陥の発生が改善されたハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供する。

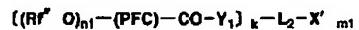
【解決手段】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が下記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ現像液がレダクトン類を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【化1】

一般式(1)



一般式(2)

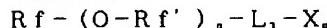


1

【特許請求の範囲】

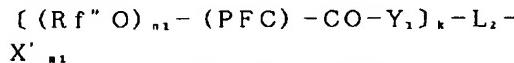
【請求項1】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が下記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ現像液がレダクトン類を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

一般式(1)



(式中、Rfは少なくとも1つのフッ素原子を含有する脂肪族基を表し、Rf'は少なくとも1つのフッ素原子を含有するアルキレン基を表し、n及びmはそれぞれ1以上の整数を表し、L₁は単なる結合手または連結基を表し、Xはヒドロキシ基、アニオン性基またはカチオン性基を表す。)

一般式(2)



(式中、Rf''は炭素原子を1~4個有するペルフルオロアルキル基を表し、(PFC)はバーフルオロシクロアルキレン基を表し、Y₁は酸素原子または窒素原子を含有する連結基を表し、L₂は単なる結合手または連結基を示し、X'はアニオン性基、カチオン性基、ノニオニ性基または両性基を含む水可溶化極性基を表し、nは1~5の整数を表し、kは1~3の整数を表し、mは1~5の整数を表す。)

【請求項2】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ現像液及び定着液が実質的にアンモニウム塩を含有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項3】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ現像液がグルタルアルデヒド化合物を実質的に含有せず、かつ定着液がアルミニウムイオンを実質的に含有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項4】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ現像液及び定着液が実質的にホウ素化合物を含

2

有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項5】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、かつ定着液が実質的に酢酸塩を含有せず、亜硫酸塩を0.5~1.5mol/L含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項6】 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式(1)または(2)で表される化合物を含有し、該感光材料の現像液処理中及び定着液処理中の膨潤度が100~200%であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【請求項7】 現像液、定着液がそれぞれ固形現像剤、固形定着剤を溶解したものであることを特徴とする請求項1~6のいずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するもので、詳しくは自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料を処理する際、過酷な処理条件下でも好適なハロゲン化銀写真感光材料の処理方法に関するもの。

【0002】

【従来の技術】 ハロゲン化銀写真感光材料のうち、医療用のX線フィルムとして直医用、間接用、CRT用、レーザーイメージヤー用等があるが、いずれも自動現像機にて現像処理が行われている。各医療用施設によって様々な使用条件によって自動現像機による処理が行われており、大規模施設による1日当たり400~500枚処理する大規模処理から、開業医等の小規模施設による10枚以下の小規模処理、救急病院による自動現像機の稼働時間が24時間/日の全日稼働処理など様々である。

【0003】 従って施設毎に種々に自動現像機による処理条件が異なることから処理液の蒸発により濃縮が進行したり、処理液成分の結晶が生じたり等して、処理フィルムの性能(センシティメトリー)を大きく変動させ、場合によっては故障(フィルムへの結晶物付着、膜剥がれ等)を引き起してしまう。通常、3ヶ月に一度液更新をし、1ヶ月に一度は自動現像機処理槽(現像槽、定着槽、水洗槽)及び現像処理ラック(現像搬送ラック、定着搬送ラック、現像-定着ワタリラック、定着-水洗ワタリラック、水洗ラック、スクイズラック)を清掃することが推奨されているが、これらを実行しても前記処理

50

安定性（性能、故障）が不十分な場合があり、より安定な自動現像機による処理方法が求められていた。

【0004】殊に処理液濃縮化、連続処理が継続する過酷な処理条件のもとで発生しやすくなる診断上致命的となる濃度ムラ、銀スラッジや結晶付着による濃度欠陥の発生の防止が切望されていた。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料を処理する際の、処理液低補充化、連続処理の長期継続化、処理液疲労濃縮化等の過酷な処理条件下で発生しやすくなる診断上致命的となる濃度ムラ、銀スラッジや結晶付着による濃度欠陥の発生が改善されたハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記構成により達成される。

【0007】1. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、かつ現像液がレダクトン類を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0008】2. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、かつ現像液及び定着液が実質的にアンモニウム塩を含有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0009】3. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、かつ現像液がグルタルアルデヒド化合物を実質的に含有せず、かつ定着液がアルミニウムイオンを実質的に含有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0010】4. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、かつ現像液及び定着液が実質的にホウ素化合物を含有しないことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0011】5. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、かつ定着液が実質的に酢酸塩を含有せず、亜硫酸塩を0.5～1.5 mol/L含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0012】6. 支持体上にハロゲン化銀写真乳剤層と非感光性親水性コロイド層を有するハロゲン化銀写真感光材料を、少なくとも現像液、定着液及び水洗水を有する自動現像機で処理する処理方法において、該感光材料が前記一般式（1）または（2）で表される化合物を含有し、該感光材料の現像液処理中及び定着液処理中の膨潤度が100～200%であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0013】7. 現像液、定着液がそれぞれ固形現像剤、固形定着剤を溶解したものであることを特徴とする1～6のいずれか1項記載のハロゲン化銀写真感光材料の処理方法。

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の一般式（1）および一般式（2）で表される化合物について説明する。

【0015】前記一般式（1）に於て、R_fは少なくとも1つのフッ素原子を含有する脂肪族基を表すが、該脂肪族基としては炭素数が1～18であることが好ましく、2～12であることがより好ましく、3～7であることが特に好ましい。

【0016】R_{f'}は少なくとも1つのフッ素原子を含有するアルキレン基を表すが、その炭素数が1～8であることが好ましく、2～5であることがより好ましく、2または3であることが特に好ましい。

【0017】L₁は単なる結合手または連結基を表すが、該連結基としてはアルキレン基、アリーレン基、ヘテロ原子を含有した2価の連結基等好ましい。

【0018】Xはヒドロキシル基、アニオン性基またはカチオン性基を表すが、アニオン性基としてはカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が好ましく、カウンターカチオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン等が好ましい。カチオン性基としては、4級アルキルアンモニウム基が好ましく、カウンターアニオンとして、ハロゲン化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオン等が好ましい。

【0019】n及びmはそれぞれ1以上の整数を表すが、nが1以上10以下、mが1以上3以下であることが好ましい。

【0020】前記一般式（2）に於て、R_{f''}は炭素原子を1～4個有するペルフルオロアルキル基を表すが、該ペルフルオロアルキル基としてはトリフロロメチル基

が特に好ましい。

【0021】(PFC)は、バーフルオロシクロアルキレン基を表すが、該バーフルオロシクロアルキレン基としては、バーフルオロシクロオクチレン基、バーフルオロシクロヘプチレン基、バーフルオロシクロヘキシレン基、バーフルオロシクロベンチレン基等が挙げられ、バーフルオロシクロヘキシレン基が特に好ましい。

【0022】Y₁は酸素原子または窒素原子を含有する連結基を表すが、該連結基としては-OCH₂-、-NHC₂H₅-等が特に好ましい。

【0023】L₁は単なる結合手または連結基を表すが、該連結基としては置換または未置換のアルキレン基(例えば、エチレン基、プロピレン基、イソブチレン基等)、アリレン基(例えば、フェニレン基)、アルキレン基とアリレン基の組み合わせ(例えば、キシリレン基等)、オキシジアルキレン基(例えば、-CH₂CH₂OCH₂CH₂-基等)、チオジアルキレン(例えば、-CH₂CH₂SCH₂CH₂-基)等の多価、一般に二価の結合基が挙げられる。

【0024】X'はアニオン性基、カチオン性基、ノニオン性基または両性基を含む水可溶化極性基を表すが、アニオン性基としては、-CO₂H、-CO₂M、-SO₃H、-SO₃M、-OSO₃H、-OSO₃M、-(OC₂H₂CH₂)_nOSO₃M、-OPO(OH)₂、-OPO(OM)₂(式中、Mはナトリウム、カリウム、カルシウム等の金属イオンまたはアンモニウムイオンを表す)等が挙げられ、これらの中でカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基が好ましく、カウンターカチオンとして、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンなどが好ましい。カチオン性基としては、4級アルキルアンモニウム基が好ましく、カウンターアニオンとして、ハロゲン化物イオン、p-トルエンスルホン酸イオンなどが好ましい。ノニオン性基としてはヒドロキシル基が好ましい。

【0025】n₁は1~5の整数を表し、k₁は1~3の整数を表し、m₁は1~5の整数を表すが、n₁としては3が好ましく、k₁としては1または2が好ましく、m₁としては1であることが好ましい。

【0026】以下に、本発明の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0027】一般式(1)表される化合物

- 1-1. C₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa)
- 1-2. HC₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-3. C₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa)
- 1-4. C₁₀F₂₁- (O-CF₃) -O-PO(ONa),

- 1-5. C₁₂F₂₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-6. C₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-7. C₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-8. C₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-9. HC₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-10. C₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-11. C₂F₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-12. C₁₂F₂₅- (O-C₂F₅) -O-PO(ONa),
- 1-13. C₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-14. C₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-15. C₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-16. HC₂F₅- (O-CF₃) -O-PO(ONa),
- 1-17. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-18. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-19. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-20. HC₂F₅- [O-(CF₃)₂] -O-CH(COONa),
- 1-21. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -O-CH(COONa),
- 1-22. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-23. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-24. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-25. C₂F₅- [O-(CF₃)₂] -COONa
- 1-26. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-27. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-28. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-29. HC₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-30. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-31. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-32. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-33. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-34. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-COONa
- 1-35. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-NHCOCH(COONa),
- 1-36. HC₂F₅- (O-C₂F₅)₂-NHCOCH(COONa),
- 1-37. C₂F₅- (O-C₂F₅)₂-OCF₃COONa

- 1-38. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O\bar{C}F_2COO^-Na$
- 1-39. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O\bar{C}F_2COO^-Na$
- 1-40. $C_4F_9-\bar{O}CF_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-C\bar{O}OK$
- 1-41. $C_5F_{11}-\bar{O}CF_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-C\bar{O}OK$
- 1-42. $HC_6F_{11}-\bar{O}CF_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-COOK$
- 1-43. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-COOK$
- 1-44. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-COOK$
- 1-45. $C_6F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-COOK$
- 1-46. $C_{12}F_{25}-\left(O-CF_3\right)-O-SO_3Na$
- 1-47. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-48. $C_4F_9-\left(O-CF_3\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-49. $HC_6F_{11}-\left(O-CF_3\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-50. $HC_6F_{11}-\left(O-CF_3\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-51. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-52. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-53. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-54. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-55. $HC_6F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-56. $C_5F_{11}-\bar{O}CF_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-O-SO_3Na$
- 1-57. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-O-SO_3Na$
- 1-58. $(HCF_3)_2C-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-59. $(CF_3)_2CFCF_2CF_2-\left(O-CF_3\right)_2-OC_2H_5-SO_3Na$
- 1-60. $C_{11}F_{25}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-SO_3Na$
- 1-61. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-NHCO-\left(C_2H_5\right)_2-N^+\left(CH_3\right)_2, Br^-$
- 1-62. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-NHCO-\left(C_2H_5\right)_2-N^+\left(CH_3\right)_2, Br^-$
- 1-63. $HC_6F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-NHCO-\left(CH_3\right)_2-N^+\left(CH_3\right)_2, Br^-$
- 1-64. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-CH_2-N^+\left(CH_3\right)_2, \left(C_2H_5OH\right), Br^-$
- 1-65. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-CH_2-N^+\left(CH_3\right)_2, \left(C_2H_5OH\right), Br^-$

- 1-66. $HC_6F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-CH_2-N^+\left(CH_3\right)_2, \left(C_2H_5OH\right), Br^-$
- 1-67. $C_5F_{11}-\bar{O}CF_2-\left(O-C_2F_4\right)_2-NHCO-\left(CH_3\right)_2-N^+\left(CH_3\right)_2, Br^-$
- 1-68. $\left(CF_3\right)_2C-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-CH_2-N^+\left(CH_3\right)_2, \left(C_2H_5OH\right), Br^-$
- 1-69. $C_{11}F_{25}-\left(O-CF_3\right)-OH$
- 1-70. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OH$
- 1-71. $C_4F_9-\left(O-CF_3\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 10 1-72. $C_5F_{11}-\left(O-CF_3\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 1-73. $HC_6F_{11}-\left(O-CF_3\right)_2-OH$
- 1-74. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 1-75. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 1-76. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 1-77. $HC_6F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-O-C\left(C_2H_5OH\right)_2$
- 1-78. $C_5F_{11}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OC_2H_5-OH$
- 1-79. $C_5F_{11}-\bar{O}CF_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-O-$
- 11 H₁-80. $C_4F_9-\left(O-C_2F_4\right)_2-\left[O-\left(CF_3\right)_2\right]-OH$
- 20 1-81. $\left(CF_3\right)_2C-\left(O-C_2F_4\right)_2-OH$
- 1-82. $(HCF_3)_2CFCF_2CF_2-\left(O-C_2F_4\right)_2-OH$
- 1-83. $C_{11}F_{25}-\left(O-C_2F_4\right)_2-OH$
- 上記一般式(1)で表される化合物の合成方法については、特表平10-500950号、同11-504360を参考にすることができる。一般式(2)で表される化合物
- 2-1. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5COO^-$
- 2-2. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5SO_3^-$
- 2-3. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5SO_3^-$
- 30 2-4. $(CF_3O)_2(PFC)-CON(C_2H_5SO_3^-)-C_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, H$
- 2-5. $(CF_3O)(PFC)-CON(C_2H_5SO_3^-)-C_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, H$
- 2-6. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_3], C_2H_5CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5SO_3^-$
- 40 2-7. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_3], C_2H_5CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5SO_3^-$
- 2-8. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_3], C_2H_5CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5SO_3^-$
- 2-9. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5OH, Cl^-$
- 2-10. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5OH, Cl^-$
- 2-11. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_2H_5N^+\left(CH_3\right)_2, C_2H_5OH, Cl^-$
- 50

9

- 2-12. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5N^+$
 $\cdot (CH_3)_2H, C1^-$
- 2-13. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5N^+$
 $\cdot (CH_3)_2H, C1^-$
- 2-14. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_6H_5N^+$
 $\cdot (CH_3)_2H, C1^-$
- 2-15. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-16. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-17. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-18. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-19. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-20. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5N^+(CH_3)_2H, C1^-$
- 2-21. $(CF_3O)_2(PFC)-COO(C_6H_5O)_2H$
- 2-22. $(CF_3O)_2(PFC)-COO(C_6H_5O)_2H$
- 2-23. $(CF_3O)(PFC)-COO(C_6H_5O)_2H$
- 2-24. $(CF_3O)_2(PFC)-COO(C_6H_5O)_2CH_3$
- 2-25. $(CF_3O)_2(PFC)-COO(C_6H_5O)_2CH_3$
- 2-26. $(CF_3O)(PFC)-COO(C_6H_5O)_2CH_3$
- 2-27. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 CHC_6H_5OH
- 2-28. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 CHC_6H_5OH
- 2-29. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 CHC_6H_5OH
- 2-30. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5COONa$
- 2-31. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5COONa$
- 2-32. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_6H_5COOK$
- 2-33. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5SO_3Na$
- 2-34. $(CF_3O)_2(PFC)-CONHC_6H_5SO_3Na$
- 2-35. $(CF_3O)(PFC)-CONHC_6H_5SO_3K$
- 2-36. $(CF_3O)_2(PFC)-CON(C_6H_5SO_3Na)_2C_6H_5$

10

- 2-37. $(CF_3O)_2(PFC)-CON(C_6H_5SO_3Na)_2C_6H_5$
- 2-38. $(CF_3O)(PFC)-CON(C_6H_5SO_3Na)_2C_6H_5$
- 2-39. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2COONa$
- 2-40. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2COONa$
- 2-41. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2COONa$
- 2-42. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(COONa)_2$
- 2-43. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(COONa)_2$
- 2-44. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $C(COONa)_2$
- 2-45. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2SO_3Na$
- 2-46. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2SO_3Na$
- 2-47. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $C(CH_3)_2SO_3Na$
- 2-48. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5SO_3Na$
- 2-49. $[(CF_3O)_2(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5SO_3Na$
- 2-50. $[(CF_3O)(PFC)-COOCH_2],$
 $CHC_6H_5SO_3Na$
- ただし上記において、(PFC)はバーフルオロシクロアルキレン基を表し、(CF₃O)の置換位置は、カルボニル基を1位として、(CF₃O)₂の場合は3、4、5位であり、(CF₃O)2の場合は3、4位であり、(CF₃O)の場合は4位である。
- 【0028】上記一般式(2)で表される化合物の合成方法については、特開平10-158218号、特表2000-505803号を参考にすることができる。
- 【0029】本発明の請求項1記載のレダクトン類としては、下記一般式(3)で表される化合物が好ましく用いられる。
- 40 【0030】本発明のレダクトン類は酸化防止剤などの用途で用いられる場合もあるが、現像主葉として用いられることが好ましく本発明の効果がより高く發揮される。
- 【0031】
 【化1】

12

【0035】Xの具体例としては、 $-O-$ 、 $-C(R_8)(R_9)-$ 、 $-C(R_{10})=$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-N(R_{11})-$ 、 $-N=$ の組合せが挙げられる。ここで、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} は各々、水素原子、炭素数1～10の置換してもよいアルキル基（置換基としてヒドロキシル基、カルボキシル基、スルホ基等が挙げられる）、ヒドロキシル基又はカルボキシル基を表す。更に、該5～6員環は飽和又は不飽和の縮合環を形成してもよい。

【0036】この5～6員環の例として、ジヒドロフラン、ジヒドロピロン、ピラノン、シクロヘキサン、ピロリノン、ピラゾリノン、ピリドン、アザシクロヘキセノン、ウラシル等の各環が挙げられる。好ましい5～6員環は、ジヒドロフラン、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、ピラゾリノン、アザシクロヘキセノン、ウラシルの各環である。

【0037】一般式（3）で表される化合物は、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の塩を形成してもよい。

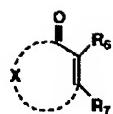
【0038】以下に一般式（3）で表されるレダクトン類の具体例を示すが、これらに限定されるものではない。

【0039】

【化2】

一般式(3)

11



【0032】一般式（3）において、 R_6 及び R_7 は、各々ヒドロキシル基、アミノ基（エチル基、ブチル基、ヒドロキシエチル基、炭素数1～10のアルキル基等で置換されたものを含む）、アシリアルミノ基（アセチルアミノ、ベンゾイルアミノ等）、アルキルスルホニルアミノ基（メタンスルホニルアミノ等）、アリールスルホニルアミノ基（ベンゼンスルホニルアミノ、p-トルエンスルホニルアミノ等）、アルコキシカルボニルアミノ基（メトキシカルボニルアミノ等）、メルカブト基又はアルキルチオ基（メチルチオ、エチルチオ等）を表す。

【0033】 R_6 及び R_7 として好ましい例は、ヒドロキシル基、アミノ基、アルキルスルホニルアミノ基及びアリールスルホニルアミノ基を挙げることができる。

【0034】Xは5～6員環を形成するに必要な原子群であり、好ましくは炭素原子、酸素原子又は窒素原子から構成され、 R_6 、 R_7 が置換している2つのビニル炭素原子とカルボニル炭素原子と共同で5～6員環を構成する。

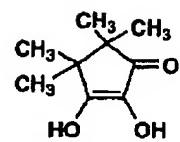
10

20

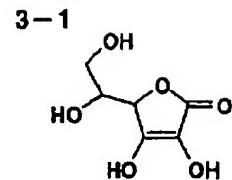
特開2002-323728

14

3-2

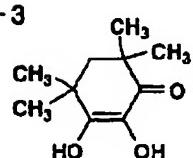


13

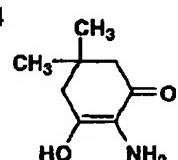


(8)

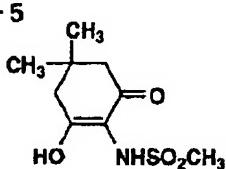
3-3



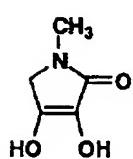
3-4



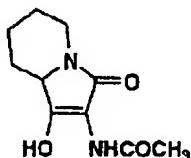
3-5



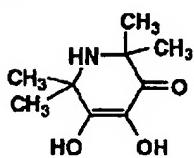
3-6



3-7



3-8



[0040]

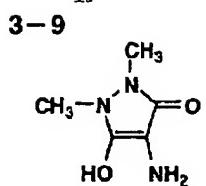
[化3]

特開2002-323728

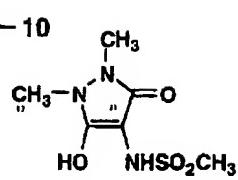
16

(9)'

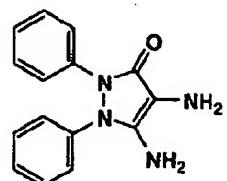
15



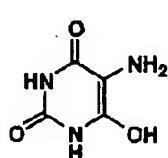
3-10



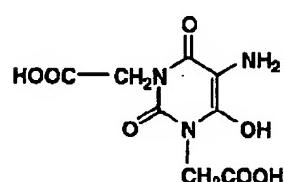
3-11



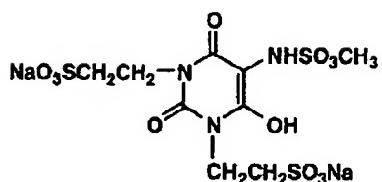
3-12



3-13

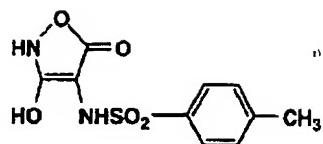


3-14

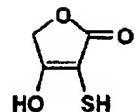


【0041】

【化4】

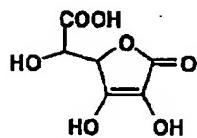
3-15
17

3-16

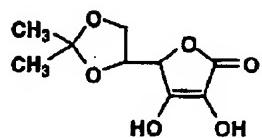


18

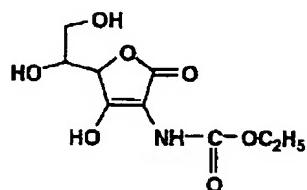
3-17



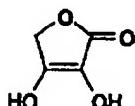
3-18



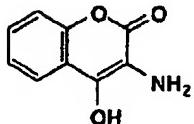
3-19



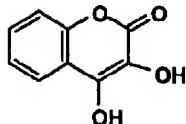
3-20



3-21



3-22



【0042】上記具体例の中で好ましいのは、アスコルビン酸又はエリソルビン酸（立体異性）（3-1）である。上記レダクトン類の使用量は現像液1リットル当たり1～100gの範囲でよく、好ましくは5～50gである。

【0043】本発明において、現像液がジヒドロキシベンゼン化合物を実質的に含有しないことが毒性的観点から好ましい。ジヒドロキシベンゼン化合物を実質的に含まないとは、その含有量が0.001mol/L未満であることをいう。

【0044】本発明の請求項2記載の現像液および定着液が実質的にアンモニウム塩を含有しないとは、アンモニウム塩の含有量が0.001mol/L未満であることを指す。好ましくは全く含有しないことである。現像液に用いられるアンモニウム塩としては現像促進剤などが挙げられ、定着液に用いられるアンモニウム塩として

40 50

は定着主葉として用いられるチオ硫酸アンモニウム塩等が挙げられる。

【0045】本発明の請求項3記載の現像液がグルタルアルデヒド化合物を実質的に含有しないとは、その含有量が0.005mol/L未満であることを指し、本発明の効果にとっては全く含有しないことが好ましい。グルタルアルデヒドは現像液中にてグルタルアルデヒドそのものと、2つのアルデヒド部分のどちらか一方に亜硫酸酸が一つ付加したモノ付加体、両方に付加したジ付加体、脱水した縮合体などいろいろな形態をとるがこれらの化合物を総称してグルタルアルデヒド化合物と呼び、含有量はその合計量を指す。

【0046】また、定着液がアルミニウムイオンを実質的に含有しないとは、その含有量が0.0001mol/L未満であることを指し、本発明の効果にとっては全く含有しないことが好ましい。アルミニウムイオンは定

着液中で数種の水酸化物錯体、酢酸錯体、クエン酸、酒石酸等のキレート剤の錯体などいろんな形状を取り、本発明ではこれら全てを総称してアルミニウムイオンと呼び、含有量はその合計量を指す。

【0047】請求項4記載の現像液および定着液が実質的にホウ素化合物を含有しないとは、その含有量が0.0001mol/l未満であることを指す。ホウ素化合物とはホウ酸、メタホウ酸等ホウ素を含む化合物を総称して言う。

【0048】請求項5記載の定着液が実質的に酢酸塩を含有しないとは、その含有量が0.001mol/l未満であることを指す。亜硫酸塩の含有量としては0.5~1.5mol/lであるが、好ましくは0.6~1.2mol/lであり本発明の効果をより高く發揮できる。亜硫酸塩とは亜硫酸ソーダ、亜硫酸カリウム等の塩類を指す。

【0049】請求項6記載の現像液処理中及び定着液処理中の膨潤度とは、本発明の感光材料が自動現像機で搬送され現像液に浸りはじめて5秒後から現像液を出るまでの時間の間での平均膨潤度、定着液に浸りはじめて4秒後から定着液を出るまでの時間の間での平均膨潤度を指す。

【0050】膨潤度とは乾燥膜厚(a)、膨潤膜層厚(b)としたとき、(b)-(a)の値を(a)で除して100倍した値(%)である。膨潤度は100~200%であるが、好ましくは100~160%であることが本発明の効果の発揮という観点から好ましい。

【0051】本発明の感光材料には親水性ポリマーを含んでよく、含有量として感光材料片面当たり3.5g/m²以下が好ましく、膜物性その他の観点から1.0g/m²以上が好ましい。

【0052】本発明の感光材料のハロゲン化銀乳剤層、非感光性親水性コロイド層等に用いられる親水性ポリマーの一つはゼラチンである。他の親水性ポリマーは特に限定しないが、デキストラン、デキストリン、その他の多糖類、ポリアクリル酸類などをブレンドすることができ、その場合、平均分子量1000~100万のものを用いることが好ましい。中でも、1万~10万のデキストランを用いることが好ましい。ゼラチンと他の親水性ポリマーをブレンドする場合は、ゼラチンに対し1~50質量%が好ましく、更に5~20質量%が好ましい。

【0053】上記ゼラチンとしては、石灰処理、酸処理又は酵素処理したものが好ましく用いられる。又、アセチル化ゼラチン、フタル化ゼラチン、メチルエステル化ゼラチン、プロビルエステル化ゼラチンのようなゼラチン誘導体も用いることができる。

【0054】ゼラチン以外の親水性ポリマーの中でも水溶性ポリマーが好ましく、澱粉誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸及びナ

トリウム塩、ポリアクリルアミド、デキストリン、デキストラン、シクロデキストリン、カラギーナン等を挙げることができる。

【0055】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀粒子としては、特に制限はないが、平板状ハロゲン化銀粒子でアスペクト比が3以上のものが好ましい。更に好ましくは3以上15未満であり、3以上8未満が特に好ましい。尚、アスペクト比とは、ハロゲン化銀粒子の投影面積と同一の面積を有する円の直径と二つの平行な主平面の距離(厚さ)との比を表す。

【0056】平板状ハロゲン化銀粒子は、例えば米国特許5,320,938号記載の方法で調製することができる。即ち、(100)面を形成し易い条件下で、沃度イオンの存在下、低pClで核形成させることができ。核形成後は、オストワルド熟成及び/又は成長を行い、所望の粒径、分布を有する平板状ハロゲン化銀粒子を得ることができる。平板状ハロゲン化銀粒子は、所謂ハロゲン変換型(コンバージョン型)の粒子であっても構わない。ハロゲン変換量は、銀量に対して0.2~0.5モル%が好ましく、変換の時期は物理熟成中でも物理熟成終了後でもよい。

【0057】ハロゲン化銀粒子としては、臭化銀、塩化銀、沃臭化銀、塩臭化銀、沃塩化銀、塩沃臭化銀等を用いることができる。沃化銀の含有率は、ハロゲン化銀粒子全体での平均沃化銀含有率として2.0モル%以下が好ましいが、1.0モル%以下が更に好ましい。

【0058】ハロゲン化銀粒子の保護コロイド用分散媒としてはゼラチンを用いることが好ましく、ゼラチンとしてはアルカリ処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、低分子量ゼラチン(分子量が2万~10万)、フタル化ゼラチン等の修飾ゼラチンが用いられる。又、これ以外の親水性コロイドも使用できる。具体的にはリサーチ・ディスカージャ誌(Research Disclosure、以下RDと略す)176巻、17643、IX項(1978年12月)に記載されるものが挙げられる。ゼラチン量としては、感光材料片面当たりの全親水性コロイド層のゼラチン総量が1.0~3.5g/m²であることが好ましい。

【0059】ハロゲン化銀粒子の成長時に不要な可溶性40 塩類を除去してもよいし、あるいは含有させたままでもよい。該塩類を除去する場合には、RD176巻、17643のII項に記載の方法に基づいて行うことができる。

【0060】ハロゲン化銀粒子は化学増感を施すことができる。化学熟成即ち化学増感の工程の条件、例えばpH、pAg、温度、時間等については特に制限がなく、当業界で一般に行われている条件で行うことができる。化学増感のためには銀イオンと反応し得る硫黄を含む化合物や活性ゼラチンを用いる硫黄増感法、セレン化合物を用いるセレン増感法、テルル化合物を用いるテルル増

21

感法、還元性物質を用いる還元増感法、金その他、貴金属を用いる貴金属増感法等を単独又は組み合わせて用いることができるが、中でも、セレン増感法、テルル増感法、還元増感法等が好ましく用いられ、特にセレン増感法が好ましく用いられる。

【0061】セレン増感剤に関しては、米国特許1,574,944号、同1,602,592号、同1,623,499号、特開昭60-150046号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-147250号等に記載されている。

【0062】有用なセレン増感剤としては、コロイドセレン金属、イソセレノシアナート類（アリルイソセレノシアナート等）、セレノ尿素類（N,N-ジメチルセレノ尿素、N,N,N'-トリエチルセレノ尿素等）、セレノケトン類（セレノアセトン、セレノアセトフェノン等）、セレノアミド類（セレノアセトアミド、N,N-ジメチルセレノベンズアミド等）、セレノカルボン酸類及びセレノエステル類（2-セレノプロピオン酸、メチル-3-セレノブチレート等）、セレノホスフェート類（トリ-p-トリセレノホスフェート等）、セレナイド類（ジエチルセレナイド、ジエチルジセレナイド、トリフェニルホスフィンセレナイド等）が挙げられる。特に好ましいセレン増感剤はセレナイド類である。

【0063】セレン増感剤の使用量は、使用するセレン化合物、ハロゲン化銀粒子、化学熟成条件等により変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-9} ～ 10^{-1} モル程度を用いる。又、添加方法は、使用するセレン化合物の性質に応じて、水又はメタノール、エタノール、酢酸エチル等の有機溶媒の単独又は混合溶媒に溶解して添加する方法でも、あるいは、ゼラチン溶液と予め混合して添加する方法でも、特開平4-140739号に開示されている方法、即ち、有機溶媒可溶性の重合体との混合溶液の乳化分散物の形態で添加する方法でもよい。

【0064】ハロゲン化銀乳剤は、シアニン色素類その他によって分光増感されてもよい。増感色素は単独に用いてもよいか、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に強色増感の目的でしばしば用いられる。

【0065】本発明の感光材料を医療用両面乳剤X線感光材料として利用する場合は、画像鮮銳性を向上させる目的で横断光遮断層を設けることが好ましい。該横断光遮断層には、横断光を吸収する目的で染料の固体微粒子分散体が含有される。このような染料としては、例えばpH9以上のアルカリには可溶で、pH7以下では難溶な構造を有する染料であれば特に制限はないが、現像処理時の脱色性が良いことから特開平6-30870号に記載の一般式（I）の化合物が好ましく用いられる。X線用感光材料として利用する場合は、Xレイを露光する際に、蛍光増感紙として通常用いられるものを使用することができます。

22

【0066】感光材料には、ハロゲン化銀乳剤の物理熟成又は化学熟成前後の工程で、各種の写真用添加剤を用いることができる。

【0067】このような工程で使用できる化合物としては、例えばRD17643号（前出）、RD18716号（1979年11月）及びRD308119号（1989年12月）に記載される各種の化合物が挙げられる。

【0068】本発明の感光材料に用いられる支持体としては、上記RDに記載されるものが挙げられるが、適当な支持体としてはプラスチックフィルム等で、支持体表面は塗布層の接着性を良くするために下引層を設けたり、コロナ放電や紫外線照射などが施されてもよい。そして、このように処理された支持体上の両面にハロゲン化銀乳剤を塗布することができる。

【0069】感光材料には、その他、必要に応じてアンチハレーション層、中間層、フィルター層などを設けることができる。

【0070】感光材料のハロゲン化銀乳剤層その他の親水性コロイド層は、種々の塗布法により支持体上又は他の層上に塗布できる。塗布には、ディップ塗布法、ローラー塗布法、カーテン塗布法、押出し塗布法、スライド・ホッパー法などを用いることができる。詳しくは、前記RD176巻、27～28頁の「Coating procedures」の項に記載される方法を用い得る。

【0071】又、感光材料を塗布後、乾燥する時の乾燥条件は、乾燥時間が1～5分、含水率100%以下の湿球温度が15～30℃が好ましい。

【0072】本発明の感光材料の処理方法は、全処理時間が15～60秒、より好ましくは15～30秒である自動現像機による迅速現像処理において、優れた性能を示す。

【0073】現像処理における現像剤としては、通常、白黒写真用である例えばレダクトン類（エリソルビン酸等）、ジヒドロキシベンゼン類、3-ビラゾリドン類（1-フェニル-3-ビラゾリドン等）、アミノフェノール類（N-メチル-アミノフェノール等）等を単独又は併用して用いることができる。請求項1記載の発明ではレダクトン類が用いられ本発明の効果が發揮されるが、他の請求項記載の発明についてもレダクトン類を含むことが好ましく、ジヒドロキシベンゼン類を実質的に含まないことが好ましい。

【0074】現像液には、保恒剤として特開平6-138591号に記載の亜硫酸塩の他、有機還元剤を用いることができ、その他特開平6-138591号に記載のキレート剤や硬膜剤の重亜硫酸塩付加物を用いることができる。又、特開平5-289255号、同6-308650号に記載の銀スラッジ防止剤、特開平1-124853号に記載のシクロデキストリン化合物、米国特許4,269,929号に記載のアミン化合物を添加する

のも好ましい。

【0075】又、現像液には緩衝剤を用いることが必要で、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、重炭酸ナトリウム、重炭酸カリウム、磷酸3ナトリウム、磷酸3カリウム、磷酸2カリウム、硼酸ナトリウム、硼酸カリウム、4硼酸ナトリウム（硼酸）、4硼酸カリウム、o-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（サリチル酸ナトリウム）、o-ヒドロキシ安息香酸カリウム、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸ナトリウム（5-スルホサリチル酸ナトリウム）、5-スルホ-2-ヒドロキシ安息香酸カリウム（5-スルホサリチル酸カリウム）等を挙げることができ、本発明の構成に応じて必要な緩衝剤を選択できる。

【0076】更に現像促進剤として、チオエーテル系化合物、p-フェニレンジアミン系化合物、4級アンモニウム塩類、p-アミノフェノール類、アミン系化合物、ポリアルキレンオキシド、その他1-フェニル-3-ビラソリドン類、ヒドラジン類、メソイオン型化合物、イオン型化合物、イミダゾール類等を必要に応じて用いることができる。又、カブリ防止剤として、沃化カリウムの如きアルカリ金属ハロゲン化物及びベンゾトリアゾール、6-ニトロベンゾイミダゾール、5-ニトロイソイソダゾール、5-メチルベンゾトリアゾール、5-ニトロベンゾトリアゾール、5-クロロベンゾトリアゾール、2-チアゾリル-ベンゾイミダゾール、2-チアゾリルメチル-ベンゾイミダゾール、インダゾール、ヒドロキシアザインドリジン、アデニン等の有機カブリ防止剤が使用できる。

【0077】現像液には、更にメチルセロソルブ、メタノール、アセトン、ジメチルホルムアミド、シクロデキストリン化合物、特公昭47-33378号、同44-9509号に記載の化合物を現像主葉の溶解度を上げるために有機溶剤として使用することができ、その他ステイン防止剤、銀スラッジ防止剤、重層効果促進剤も用いることができる。

【0078】定着液には定着主葉やキレート剤、pH緩衝剤、保恒剤等公知の化合物を用いることができ、例えば特開平4-242246号あるいは同5-113632号に記載のものが使用できる。

【0079】定着剤としてはチオ硫酸塩、チオシアン酸塩等が用いられ、更に保恒剤、pH調整剤、硬水軟化剤等を含んでいてもよい。

【0080】本発明の処理方法の好ましい形態として、現像液及び定着液の少なくとも1つが固体剤を溶解し、希釈して調製された液である形態がある。固体剤とは固体の処理剤のことであり、その形態は、錠剤、丸薬、顆粒、粉末などの形態が挙げられる。ここで、粉末は微粒結晶の集合体のことであり、顆粒は粉末を造粒したものであり、一般的には粒径50μm以上1000μmの粒状物であり、錠剤は粉末又は顆粒などを一定の形状に圧縮成型したものである。

【0081】一回に供給される固体剤の量は、1g以上が定量性の観点から好ましく、20g以下が現像液濃度の安定性の観点から好ましい。特に、この範囲内では、固体剤を現像液に直接補充し、ゆっくり溶解させながら処理した場合でも写真状態には悪影響を与えない。何故なら、固体剤は急激には溶解せずゆっくり溶解するために一回に添加する量が多くても処理しながら消費される量と見合った組成にバランスするからである。

【0082】固体剤は予め一定量に分割秤量されていることが好ましい。「予め分割秤量された」とは、自現機に固体剤をセットする以前に既に所定の一定量に分割秤量されていることであり、例えば、所定の大きさの錠剤や丸薬に成形されている様様、顆粒や粉末が所定量ずつ小分けされ包装されている様様などが挙げられる。固体剤が予め一定量に分割秤量されていると、補充精度が高く極めて安定な連続処理性能が発揮される。

【0083】錠剤の製造法としては、粉末状の固体剤を造粒した後打錠する方法が、溶解性や保存性や写真性能の安定の観点から、好ましい。錠剤形成のための造粒方法は転動造粒、押し出し造粒、圧縮造粒、解碎造粒、攪拌造粒、流動層造粒、噴霧乾燥造粒等公知の方法を用いることができる。次に得られた造粒物を打錠する際には公知の打錠機、例えば油圧プレス機、単発式打錠機、ロータリー式打錠機、ブリケッティングマシンを用いることができる。

【0084】錠剤や丸薬は水溶性の防湿ポリマーで被覆したり、あるいは防湿性のある材料を使用することにより防湿することができ、粉末や顆粒では個々の包装材料に防湿性のある材料を選択することで防湿される。

【0085】固体剤から調製された処理液を用いて処理する場合、ハロゲン化銀白黒写真感光材料の現像処理量に応じて水を現像液に補充することが望ましい。この場合、ハロゲン化銀白黒写真感光材料の現像処理量を検知する処理量検出手段を自動現像機に設け、この処理量検出手段により検出されたハロゲン化銀白黒写真感光材料の現像処理量に応じて、固体剤の現像液への供給と水の現像液への補充を制御することが望ましい。この場合、水の現像液の補充は以下の3つの目的のために行われる。第1にハロゲン化銀白黒写真感光材料が処理される際の反応によって溶出する蓄積有害抑制成分を希釈し濃度を一定とすること、第2に処理したハロゲン化銀白黒写真感光材料によって持ち出される水分あるいは前液から持ち込まれた不要薬品を希釈し薄めること、第3にタンク表面から蒸発した水分を補給することである。水は補水タンクより供給すればよい。

【0086】固体剤を供給する場所は処理液中であればよいが、好ましいのは、感光材料を処理する処理部と連通し、該処理部との間を処理液が流通している場所であり、更に処理部との間に一定の処理液循環量があり溶解

した成分が処理部に移動する場所が好ましい。固形剤は温調されている処理液中に投入されることが好ましい。一般に自動現像機は温調のため、電気ヒーターにより処理液を温調しており、処理部としての処理タンクと連結した補助タンクに熱交換部を設け、ヒーターを設置しこの補助タンクには処理タンクから液を一定循環量で送り込み、温度を一定ならしめるようポンプが配置されている。この補助タンクの如き、処理部と連通した場所であって、温調が施された場所に固形剤が供給されるのが最も好ましい方法である。

【0087】そして、この補助タンクに、処理液中に混入した異物を取り除く目的でフィルターが配置されていることが好ましい。何故なら供給された処理剤のうちの不溶成分はフィルター部によって処理部とは遮断され、不溶成分が処理部に流れ込み感光材料などに付着すること*

（種乳剤-1の調製）

A 1

オセインゼラチン	24.2 g
蒸留水	965.7 ml
界面活性剤AO-1（10%メタノール水溶液）	6.78 ml
臭化カリウム	10.8 g
10%硝酸	11.4 ml

B 1

2.5 mol/L硝酸銀水溶液	282.5 ml
-----------------	----------

C 1

臭化カリウム	84.1 g
水で	282.5 mlに仕上げる

D 1

1.75 mol/L臭化カリウム水溶液	下記銀電位制御量
---------------------	----------

AO-1：ポリブロビレンオキシ-ボリエチレンオキシ-ジサクシネートナトリウム塩

42°Cで特公昭58-58288号、同58-58289号に示される混合攪拌機を用いて、溶液（A 1）に溶液（B 1）及び溶液（C 1）の各々464.3 mlを同時混合法により1.5分を要して添加し、核形成を行った。

【0092】溶液（B 1）及び溶液（C 1）の添加を停止した後、40分の時間を要して溶液（A 1）の温度を50°Cに上昇させ、3%水酸化カリウム水溶液でpHを5.0に合わせた後、再び溶液（B 1）と溶液（C 1）を同時混合法により、各々55.4 ml/minの流量で42分間添加した。この42°Cから50°Cへの昇温及び溶液（B 1）、（C 1）による再同時混合の間の銀電

* とが防止できるからである。

【0088】循環される現像液の循環回数は、0.5回/分以上（特に0.8回/分以上、さらに1.0回/分以上）が好ましく、また、2.0回/分以下が好ましい。これにより、固形剤の溶解が促進され、また、現像液の高濃度液部分の発生を防止でき、処理された感光材料の濃度ムラの発生を防止でき、また、処理不充分な感光材料の発生を防止できる。

【0089】

10 【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0090】実施例1

以下、特に断りない限り、実施例中の「%」は「質量%」を示す。

【0091】

A 2

オセインゼラチン	34.03 g
界面活性剤AO-1（10%メタノール水溶液）	2.25 ml
種乳剤-1	1.218モル相当
水で	366.9 mlに仕上げる

B 2

臭化カリウム	174.7 g
--------	---------

27

水で
C 2
硝酸銀
水で

反応容器内で溶液(A 2)を50°Cに保ちながら激しく攪拌し、そこに溶液(B 2)と溶液(C 2)の全量を100分かけて同時混合法にて添加した。この間、pHは水酸化カリウム水溶液により9.0に保ち、pAgは8.6に終始保った。ここで溶液(B 2)と溶液(C 2)の添加速度は、臨界成長速度に見合ったように時間に対して関数的に変化させた。則ち、成長している種粒子以外は小粒子の発生がないように、又、オストワルド熟成により多分化しないように、適切な添加速度で添加した。

【0095】添加終了時後、この乳剤を40°Cに冷却し、凝集高分子剤としてフェニルカルバモイル基で変性された(置換率90%)変性ゼラチン13.8%の水溶液1800mlを添加し、3分間攪拌した。その後、5.6%酢酸水溶液を添加して乳剤のpHを4.6に調整し、3分間攪拌した後、20分間静置させ、デカンテーションにより上澄液を排水し、更に蒸留水11.25Lを加え、攪拌静置後、上澄液を排水した。

【0096】続いて、ゼラチン水溶液と10%炭酸ナトリウム水溶液を加えてpHが5.80になるように調整し、50°Cで30分間攪拌し再分散した。再分散後、40°CにてpHを5.80、pAgを8.06に調整した。

【0097】得られた臭化銀乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、平均粒径0.84μm、平均厚さ0.16μm、平均アスペクト比約5.3、粒径分布の広さ20*30

〈沃化銀微粒子の調製〉

A 3

オセインゼラチン
沃化カリウム
蒸留水で

B 3

硝酸銀
蒸留水で

C 3

沃化カリウム
蒸留水で

反応容器に溶液(A 3)を加え、40°Cに保ち攪拌しながら、溶液(B 3)及び溶液(C 3)を同時混合法により30分を要して定速で添加した。添加中のpAgは常法のpAg制御手段で13.5に保った。

【0100】生成した沃化銀は平均粒径0.06μmのβ-AgIとγ-AgIの混合物であった。この乳剤を沃化銀微粒子乳剤と言う。

【0101】〈下引済み支持体の作製〉厚さ175μmで濃度0.20に青色着色したポリエチレンテレフタレ

50

28

3669mlに仕上げる

2493g

4193mlに仕上げる

* %の平板状粒子であった。又、物理熟成終了時のゼラチン量は、ハロゲン化銀1モル当たり15.9gであった。

【0098】〈ハロゲン化銀乳剤Aの調製〉上記で調製した乳剤を55°Cにした後、ハロゲン化銀1モル当たりアデニン11.3mg、下記分光増感色素(A)450mg、分光増感色素(B)45mgを添加し、更に安定剤(ST-1)100mgを添加した。その後10分して、塩化金酸を3.5mg、チオ硫酸ナトリウムを10mg、チオシアン酸アンモニウム100mg添加した。更に40分後に、下記の沃化銀微粒子乳剤を沃化銀0.3モル相当量添加し、更に10分後にトリフェニルホスフィンセレニド5mgを添加し、更に40分後に(ST-1)500mgを添加し、5分後にトリメチロールブロバン13g、ゼラチン30gを添加してから急速冷却し、乳剤をゲル化して化学増感を終了した。この乳剤をハロゲン化銀乳剤Aとする。

【0099】増感色素(A)：5,5'-ジークロロ-9-エチル-3,3'-ジ-(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンナトリウム塩の無水物
増感色素(B)：5,5'-ジ-(ブキシカルボニル)-1,1'-ジエチル-3,3'-ジ-(4-スルホブチル)ベンゾイミダゾロカルボシアニンナトリウム塩の無水物
ST-1：4-ヒドロキシ-6-メチル-1,3,3a,7-テトラザインデン

100g

8.5g

2000mlにする

360g

605mlにする

352g

605mlにする

ート(PET)ベースの両側に、8Wmin/m²のコロナ放電処理をした後、下引きを塗布し、110°Cで1分間乾燥し下引済み支持体を得た。

【0102】〈感光材料の作製〉得られた下引済み支持体の両面に、支持体に近い方(染料層)から第1層とし、下記の第1層～第3層を3層同時塗布した。

【0103】第1層(染料層)

各素材の片面1m²当たりの添加量を示す。

【0104】

29

30

石灰処理イナートゼラチン	0.1 g／片面m ²
フィルター染料F(固体分散)	70 mg／片面m ²
ポリマー・ラテックスL(ガラス転位点40°C)	70 mg／片面m ²
粘度調整剤V-1	粘度10 mPa·sとなる量
第2層(乳剤層)	
ハロゲン化銀乳剤A	銀量として1.35 g／片面m ²
親水性ポリマー：石灰処理イナートゼラチンとデキストラン(平均分子量：4万)が90:10の比率	1.9 g／片面m ²
1,1-ジメチロール-1-ブロム-1-ニトロメタン	70 mg/Ag Xモル
ニトロフェニル-トリフェニルホスホニウムクロリド	2.8 mg/Ag Xモル
C ₆ H ₅ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₃ COOH) ₂	1.0 g/Ag Xモル
カブリ防止剤(AF-1)	8.5 mg/Ag Xモル
コロイダルシリカ(デュポン社製ルドックスAM)	13 g/Ag Xモル
t-ブチルカテコール	150 mg/Ag Xモル
1,3-ジヒドロキシベンゼン-4-スルホン酸アンモニウム	1.7 g/Ag Xモル
カブリ防止剤(AF-2)	15 mg/Ag Xモル
硝酸タリウム	55 mg/Ag Xモル
トリメチロールプロパン	6.5 g/Ag Xモル
粘度調整剤(V-1)	粘度30 mPa·sとなる量

第3層(保護層)

* [0105]

硬膜剤以外は片面1m²当たりの付量で示す。

*

石灰処理イナートゼラチン	0.6 g／片面m ²
ソジウム・ジヘキシルスルホサクシネット	5 mg／片面m ²
ソジウム・(アミル・デシル)スルホサクシネット	3 mg／片面m ²
C ₁₁ H ₂₃ CONH(CH ₂ CH ₂ O) _n H	5 mg／片面m ²
ソジウム・ジ(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7 -ドデシルフルオロヘプチル)スルホサクシネット	1.2 mg／片面m ²

p-C ₆ H ₅ -C ₆ H ₄ -O(CH ₂ CH ₂ O) _n -SO ₃ Na	15 mg／片面m ²
C ₁₆ H ₃₃ O(CH ₂ CH ₂ O) ₁₀ H	15 mg／片面m ²
C ₁₁ H ₂₃ CON[(CH ₂ CH ₂ O) _m H](CH ₂ CH ₂ O) _n H (m+n=10)	40 mg／片面m ²

フッ素系界面活性剤(本発明の一般式(1)、(2)の化合物、および比較の化合物)(表1記載)

表1記載の量

カブリ防止剤(AF-3)	3 mg／片面m ²
防腐剤(DF-1)	1 mg／片面m ²
ポリメチルメタクリレートからなるマット剤(平均粒径3.3 μm)	30 mg／片面m ²

尚、硬膜剤(H-1)を、1~3層の全親水性ポリマーに対して25 mg/g添加した。

【0106】V-1：ポリスチレンスルホン酸ナトリウム(Mw=50万)

AF-1：1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール 50 H-1：1,2-ビス(ビニルスルホニルアセトアミ

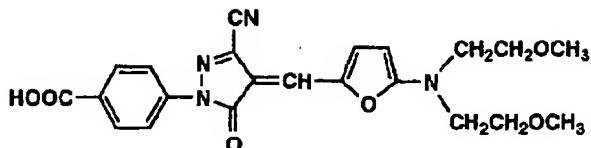
31

ド) エタン
〔0107〕

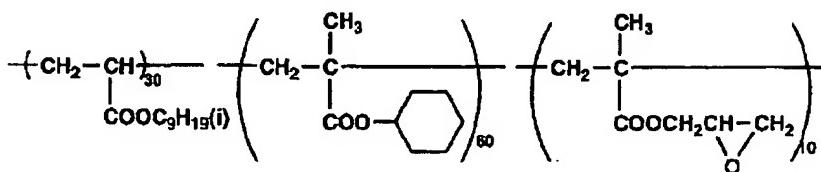
フィルター染料F

* [化5]
*

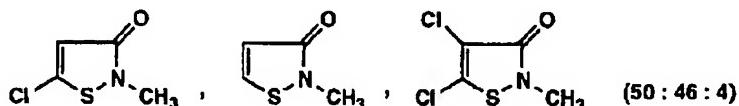
32



ポリマーラテックスL



DF-1



〔0108〕〈処理剤の調製〉

〔ハイドロキノンを現像主薬とする固体現像剤 α の作製〕下記に示す方法に従い、固体現像剤 α を作製した。なお、表示した数値は、現像液として使用するときの100リットル量分である。

〔0109〕(造粒物Aの作製)ハイドロキノン(以下、HQと略す)3000g、フェニドン400g、硼酸1000g、N-アセチル-D、L-ペニシラミン10g及びグルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム800gを、それぞれ市販のバントムミル中で、平均粒径が10μmになるまで粉碎した。この微粉体に、亜硫酸ナトリウム700g、結合剤としてD-ソルビット200gを加え、バントムミル中で30分混合し、市販の攪拌造粒機中で室温にて約5分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機で40°Cにて2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去し、造粒物Aを作製した。

〔0110〕(造粒物Bの作製)炭酸カリウム5300g、重炭酸カリウム50g、臭化カリウム200gを、それぞれ市販のバントムミル中で平均粒径が10μmになるまで粉碎した。この微粉体に、水酸化リチウム・水和物200g、ジエチレンートリアミン5酢酸(DTPA・5H)250g、1-フェニル-5-メルカブトテトラゾール5g、亜硫酸ナトリウム4000g、結合剤マンニトール1000gを加え、バントムミル中で30分混合して、市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分

間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機により40°Cで2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去し、造粒物Bを作製した。

〔0111〕(固体現像剤 α の作製)上記造粒物A、Bそれぞれにそれぞれの質量の3%となるように1-オクタノンスルホン酸ナトリウムを添加し、それぞれ個別に25°Cで40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた各混合物をタフプレスコレクト1527HU(菊水製作所社製)を改造した打錠機により、1錠当たりの充填量として、造粒物Aでは1.0.09g、造粒物Bでは9.5gとなるよう調整して、圧縮打錠を行い、直径30mmの円筒形の各現像液用錠剤を作製した。各錠剤A、Bを防湿のためアルミを含有させたピロー袋一つにそれぞれ現像液として現像液3.5リットル相当量分ずつ封入包装した。これらを固体現像剤 α とする。

〔0112〕(エリソルビン酸(本発明の例示化合物3-1)を現像主薬とする固体現像剤 β の作製)下記に示す方法に従い、固体現像剤 β を作製した。なお、表示した数値は、現像液として使用するときの100リットル量分である。

〔0113〕(造粒物Cの作製)フェニドン400g、N-アセチル-D、L-ペニシラミン10g、グルタルアルデヒド重亜硫酸ナトリウム800gを、夫々市販のバントムミル中で平均10μmになるまで粉碎する。この微粉にメタ重亜硫酸ナトリウム1500g、エリソル

ビン酸ソーダ（以降、ERと略す）6800g、結合剤D-ソルビット600gを加え、ミル中で30分混合して市販の攪拌造粒機中で室温にて約10分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機にて40°Cで2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去して、造粒物Cを作製した。

【0114】（造粒物Dの作製）炭酸カリウム1030g、重炭酸カリウム100gを、それぞれ市販のバントムミル中で平均粒径が10μmになるまで粉碎した。この微粉体に、ジエチレンートリアミン5酢酸ナトリウム(DTPA・5Na)を500g、950g、下記化合物AF-1を40g、下記化合物AF-2を10g、沃化カリウム7g、メチル-β-シクロデキストリン200g、結合剤としてマンニトール2000g、D-ソルビット700gを加え、バントムミル中で30分混合して、市販の攪拌造粒機中で室温にて約15分間、30mlの水を添加することにより造粒した後、造粒物を流動層乾燥機にて40°Cで2時間乾燥して造粒物の水分をほぼ完全に除去して、造粒物Dを作製した。

【0115】化合物AF-1：1-(3-スルホフェニル)-5-メルカブトテトラゾール・ナトリウム
化合物AF-2：5-メルカブト-(1H)-テトラゾリル酢酸ナトリウム
(固体現像剤βの作製) 上記造粒物CとDそれぞれにそれぞれの質量の1.3%となるように1-オクタノンスルホン酸ナトリウムを添加し、それぞれ個別に個別に25°Cで40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、上記固体現像剤αと同様に、充填量として造粒物Cは10.0g、造粒物Dは10.0gとなるように圧縮打錠を行い、直径30mmの円筒形の各現像錠剤を作製した。作製した錠剤C、錠剤Dを防湿のため、アルミを含有させたビロー袋一つに現像液3.5リットル相当量分ずつ封入包装した。これらを固体現像剤βとする。

【0116】(固体定着錠剤の作製) 以下に示す方法に従い、定着液として100リットル相当量になる固体定着錠剤を作製した。

【0117】(造粒物Eの作製) チオ硫酸アンモニウム/チオ硫酸ナトリウム(90/10質量比)15000gを市販のバントムミル中で平均粒径が10μmになるまで粉碎した。この微粉体にメタ重亜硫酸ナトリウム900g、結合剤としてバインフロー1300gを加え、*

*水を50ml添加して攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機にて40°Cで乾燥して水分をほぼ完全に除去して、造粒物Eを作製した。

【0118】(造粒物Fの作製) 硫酸アルミニウム・8水塩1500g、琥珀酸1200g、硼酸250g、酒石酸300g、グルコン酸ナトリウム200gを市販のバントムミル中で平均粒径が10μmになるまで粉碎した。この微粉体にD-マンニット250g、D-ソルビット120gを加え、水を30ml添加して攪拌造粒を行い、造粒物を流動層乾燥機にて40°Cで乾燥して水分をほぼ完全に除去して、造粒物Fを作製した。

【0119】以上のようにして作製した造粒物Eに、β-アラニン3000g、酢酸ナトリウム1400g、更に1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムを総質量の3.0%になるように添加し、更に造粒物Fには、酢酸ナトリウム1500gと1-ヘキサンスルホン酸ナトリウムを総質量の3.0%となるように添加し、それぞれ25°Cで40%RH以下に調湿された部屋で混合機を用いて10分間均一に混合した後、得られた各混合物を菊水製作所社製タブレスコレクト1527HUを改造した打錠機により、1錠当たりの充填量として、造粒物Eは10.2g、造粒物Fは11.2gとなるように圧縮打錠を行い、直径30mmの円筒形の各固体定着錠剤を作製した。

【0120】各固体定着錠剤を防湿のため、アルミを含有させたビロー袋一つに定着液3.5リットル相当量分ずつ封入包装した。これらを固体定着錠剤(E+F)とする。
(処理及び評価) 上記で得られた感光材料を用いて濃度1.0%になるように均一露光を施し、これを自動現像機TCX-201(コニカ(株)製)、SRX-101(コニカ(株)製)を用い、ランニング処理を行った。

【0121】TCX-201については1日当たりの稼働時間は24時間とし、1日当たり四つ切りサイズ200枚処理を3ヶ月継続した。尚、スタンバイ時間は30分とした。

【0122】SRX-101については1日当たりの稼働時間は10時間とし、1日当たりの四つ切りサイズ6枚処理を6ヶ月継続した。尚、スタンバイ時間は10分とした。

【0123】処理条件は以下の通りである。

TCX-201	
現像温度	36°C
定着温度	36°C
水洗温度	18°C(水道水温度)
乾燥温度	55°C
処理時間	60秒
補充量(現像/定着)	

180/180(ml/m²) 180/180(ml/m²)

SRX-101	
	34°C
	34°C
	18°C(水道水温度)
	55°C
	90秒

SRX-101は現像処理槽の開口比（開口部分面積／体積）が0.01になるように現像ラック及び槽に酸化防止板を加える改造を施した。改造によって現像処理性に影響しないことは確認した。

【0124】ケミカルミキサーとしてはTCX-M50（コニカ（株）製）を現像固形剤 α 、 β 及び定着固形剤の3.5L量が溶解できるように小型に改造し、補充液を供給するサブタンク槽（調液後ストックされる槽：7L容積）の開口比が0.005以下になるように酸化防止板を設けた。固形剤は上記ケミカルミキサーにて調液された後サブタンクに移動され、補充液として供給される。サブタンク内の処理液が残容量3.0Lになると次の固形剤3.5L量がケミカルミキサーにて調液され＊

（スターター処方）

臭化カリウム

HO-C(CH3)2SCH2CH2SCH2CH3-OH

N-アセチル-D,L-ペニシラミン

メタ重亜硫酸ナトリウム

水で

（濃度ムラの評価）濃度1.0、1.35、1.7に均一に露光を施した大角サイズ3枚を準備し自動現像機TCX-201では1ヶ月後と3ヶ月後に処理を行い、自動現像機SRX-101では3ヶ月後と6ヶ月後に処理を行い、下記の評価基準に従い濃度ムラを目視で評価した。

【0127】

5：濃度ムラが認められない

4：僅かにムラしきものが見受けられるが診断上支障はない

3：部分的に薄い濃度で濃度ムラが発生。実用下限ぎりぎりのレベル

2：薄い濃度で全面に濃度ムラが発生

1：濃い濃度で全面に明確に濃度ムラが発生

（画像欠陥および未露光フィルムの故障の評価）自動現像機TCX-201では3ヶ月後の3日間を選択し、自動現像機SRX-101では6ヶ月後の3日間を選択して共に3日間の中でランニング処理しているフィルム

（濃度1.0になるように均一露光を施してある）から10枚ランダムに選択して画像欠陥の評価を行った。

【0128】また、同時に未露光フィルムについても処理し、銀スラッジ付着、結晶付着による乳剤残りなどの

*る。TCX-201は本来内部ケミカルミキサーライプであるが外部ケミカルミキサー仕様に変更し上記改造したTCX-M50（ケミカルミキサー）と接続した。

【0125】現像処理の開始はTCX-201の場合は現像補充液7.8Lを入れ、後記のスターターを加えてスタート液として現像槽を満たし、SRX-101の場合は現像補充液3.9Lを入れ同じスターターを加えてスタート液として現像槽を満たし、定着槽についてはTCX-201の場合は7.5L、SRX-101の場合は1.9L量で定着液を満たして行った。現像処理開始液のpHについてはTCX-201の場合はpH9.80、SRX-101の場合はpH9.60とした。

【0126】

現像液1Lに対する添加量

5.5g

0.05g

0.10g

開始液pHになる量

60m1仕上げ

20 未露光フィルム故障の評価を行った。

画像欠陥の評価基準

5：全くボチ状欠陥が無く、汚れも認められない

4：診断上支障となるボチ状欠陥は無いが部分的に汚れ付着がある

3：端の方で濃度がボチ状に数ヶ所抜けて（ボチ状欠陥）いたり、汚れ付着が若干ある

2：濃度が抜けていたり、逆に濃度が高くなっていたりするボチ状欠陥が認められボチのサイズは小さいが数はやや多い

30 1：サイズの大きいボチ状欠陥（濃度欠落、濃度アップ(+0.5)）が数多く全面に見受けられ、銀スラッジ付着も多い

未露光フィルムの故障の評価基準

3：銀スラッジ付着も乳剤残りも無い

2：数ヶ所、小さい乳剤残りがある

1：銀スラッジ付着が多く、乳剤残りが全面に認められる

以上の経過および結果を表1に示す。

【0129】

【表1】

実験 No.	感光材料		処理	評価結果			備考	
	試料 No.	フッ素系界面活性剤		濃度ムラ	画像欠陥	未露光フィルム の故障		
		種類						
1-1	1	一般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	2	2	2 比較	
1-2	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	4	4	3 本発明	
1-3	2	一般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	2	2	2 比較	
1-4	2	一般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	5	5	3 本発明	
1-5	3	一般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	2	2	2 比較	
1-6	3	一般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	4	4	3 本発明	
1-7	4	一般式(1)-50	1	α(ハイドロキノン)	2	2	2 比較	
		一般式(1)-72	1					
1-8	4	一般式(1)-50	1	β(エリソルビン酸)	5	5	3 本発明	
		一般式(1)-72	1					
1-9	5	一般式(2)-47	1	α(ハイドロキノン)	2	2	2 比較	
		一般式(2)-27	1					
1-10	5	一般式(2)-47	1	β(エリソルビン酸)	5	5	3 本発明	
		一般式(2)-27	1					
1-11	6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	1	1	1 比較	
1-12	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	1	1	1 比較	

* 比較活性剤 : $\text{CaF}_{17}\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_{17})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$

【0130】表1記載の通り、本発明の請求項1の発明の構成の場合に、濃度ムラ、画像欠陥、フィルム故障について改良効果が発揮されていることがわかる。

【0131】即ち、本発明の請求項1の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用いて、レダクトン類(特にエリソルビン酸、アスコルビン酸類)を主葉とする現像液で処理することにより、処理成分起因の付着による故障が無く、濃度ムラを大きく抑止し画質が優れることがわかる。

【0132】実施例2

一般式(1)または一般式(2)で表される化合物について、表2記載のように選択した以外は実施例1と同様にしてハロゲン化銀写真感光材料を作製した。

【0133】また、定着剤の成分中のチオ硫酸アンモニウム塩を、表2記載の種類のチオ硫酸塩と含有量のように変更して用いた以外は実施例1と同様にして定着剤を調製した。

【0134】TCX-201とSRX-101にて実施例1と同様にランニングを実行し、それぞれ3ヶ月後、6ヶ月後の画像欠陥、未露光フィルムの故障を評価した。

【0135】以上の経過および結果を表2に示す。

【0136】

【表2】

実験 No.	感光材料		現像液	処理		評価結果		備考		
	フッ素系界面活性剤			定着液	チオ硫酸塩 種類	量 (g/L)	画像欠陥			
	試料 No.	種類								
2-1	1	一般式(1)-50	2	α (ハイドロキノン)	チオ硫酸ソーダ	154	4	2	本発明	
2-2	1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸ソーダ	154	5	3	本発明	
2-3	2	一般式(1)-73	2	α (ハイドロキノン)	チオ硫酸ソーダ	154	4	2	本発明	
2-4	2	一般式(1)-73	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸ソーダ	154	5	3	本発明	
2-5	3	一般式(2)-44	2	α (ハイドロキノン)	チオ硫酸ソーダ	154	4	2	本発明	
2-6	3	一般式(2)-44	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸ソーダ	154	5	3	本発明	
2-7	4	一般式(1)-50	1	α (ハイドロキノン)	チオ硫酸ソーダ	154	4	2	本発明	
	4	一般式(1)-72	1							
2-8	4	一般式(1)-50	1	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸ソーダ	154	5	3	本発明	
	4	一般式(1)-72	1							
2-9	1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸アンモニア90%	131.4	3	2	比較	
					チオ硫酸ソーダ10%	14.6				
2-10	6	*比較活性剤	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸アンモニア90%	131.4	1	1	比較	
					チオ硫酸ソーダ10%	14.6				
2-11	6	*比較活性剤	2	α (ハイドロキノン)	チオ硫酸ソーダ	154	1	1	比較	
2-12	6	*比較活性剤	2	β (エリソルビン酸)	チオ硫酸ソーダ	154	1	1	比較	

* 比較活性剤 : $\text{CsFr}_3\text{SO}_2(\text{CsH}_{17})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}\text{H}$

【0137】表2記載の通り、本発明の請求項2の発明の構成の場合に、画像欠陥、未露光フィルムの故障の改良に優れた効果を有していることがわかる。

【0138】即ち、本発明の請求項2の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用いて、アンモニウム塩を実質的に含有しない現像液、定着液を用い処理することにより、定着処理起因の故障が防止され画質が向上することがわかる。これは本発明の該化合物を含む感材とアンモニアフリー処理液との組み合わせにより特に發揮された効果によるものである。

【0139】実施例3

現像剤について、グルタルアルデヒド重亜硫酸ソーダ塩の量を表3記載の如くに変更し、また、定着剤について、固形硫酸アルミニの量とpHを表3記載の如く変更した以外は実施例1と同様にして現像剤および定着剤を準備した。

【0140】TCX-201とSRX-101にて実施

例1と同様にランニングを実行しそれぞれ3ヶ月後、6ヶ月後に同様な方法で画像欠陥を評価した。

【0141】更にランニングフィルムの処理済みのものを観察し、光沢ムラ、乾燥風にふかれ生ずるムラをも含めた乾燥ムラの評価を下記基準にて目視で行った。

【0142】(乾燥ムラの評価)

5：透過ムラも反射ムラも見られず、画質良好
4：透過ムラは無いが、極薄い濃度の反射ムラが微小な範囲で見受けられる
3：透過ムラは無いが、反射ムラが部分的に認められ画質上実用可能の下限

2：透過ムラは無いが、反射ムラが全面で明らかに認められる
1：透過ムラ、反射ムラが共に認められる
以上の経過および結果を表3に示す。

【0143】

【表3】

実験 No.	感光材料		処理			評価結果		備考	
	試料 No.	フッ素系界面活性剤	現像液 ※1	定着液 ※2	画像欠陥	乾燥ムラ			
		種類							
3-1	1	一般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	3	本発明
3-2	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	3	本発明
3-3	2	一般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	3	本発明
3-4	2	一般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	3	本発明
3-5	3	一般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	3	本発明
3-6	3	一般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	3	本発明
3-7	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	5.0	0	2	1	比較
3-8	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	15	2	2	比較
3-9	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	6.0	15	2	2	比較
3-10	4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β(エリソルビン酸)	0	0	5	3	本発明
3-11	4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β(エリソルビン酸)	6	15	2	2	比較
3-12	6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	6	15	1	1	比較
3-13	6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	0	0	1	1	比較
3-14	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	6	15	1	1	比較
3-15	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0	1	1	比較

*比較活性剤: $\text{CaF}_7\text{SO}_2(\text{CsH}_{17})(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{18}\text{H}$

※1: グルタルアルデヒド重亜硫酸Na(g/L)

※2: 固形硫酸アルミ(g/L)

【0144】表3記載の通り、本発明の請求項3の発明の構成の場合に、画像欠陥、乾燥ムラの改良効果が優れることがわかる。

【0145】即ち、本発明の請求項3の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用い、グルタルアルデヒド化合物を実質的に含有しない現像液とアルミニウムイオンを実質的に含まない定着液を用いて処理することにより、顕著に結晶化、銀スラッジによるフィルム故障発生が解消され、乾燥に起因するムラも大きく良化し画質が向上することがわかる。これは現像液、定着液の硬膜作用成分をフリー化した(実質的に含有しない)ことで自己縮合、副生成物発生などを解消し得て、一般式(1)又は一般

式(2)で表される化合物を含む感光材料との組み合わせにより特に発揮された効果によるものである。

【0146】実施例4

現像剤と定着剤のホウ素化合物の量について、表4記載のように変更した以外は実施例1と同様にして現像剤および定着剤を調製した。

【0147】実施例1及び3と同様にして、TCX-201、SRX-101にて処理を行い濃度ムラ及び乾燥ムラを評価した。

【0148】以上の経過および結果を表4に示す。

【0149】

【表4】

実験 No.	感光剤料		処理			評価結果		備考	
	試料 No.	フッ素系界面活性剤	現像液	ホウ素化合物濃度		濃度 ムラ	乾燥 ムラ		
		種類		現像液 H ₃ BO ₃ 量 (g/L)	定着液 H ₃ BO ₃ 量 (g/L)				
4-1	1	一般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	5	本発明
4-2	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	5	本発明
4-3	2	一般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	5	本発明
4-4	2	一般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	5	本発明
4-5	3	一般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4	5	本発明
4-6	3	一般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5	5	本発明
4-7	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	3.0	0	3	2	比較
4-8	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	3.0	3	3	比較
4-9	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	3.0	3.0	2	3	比較
4-10	4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	α(ハイドロキノン)	3.5	3.5	2	2	比較
4-11	4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β(エリソルビン酸)	0	0	5	4	本発明
4-12	5	一般式(2)-47 一般式(2)-27	1 1	α(ハイドロキノン)	3.5	3.5	2	2	比較
4-13	5	一般式(2)-47 一般式(2)-27	1 1	β(エリソルビン酸)	0	0	5	4	本発明
4-14	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	3.5	3.5	1	1	比較
4-15	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	3.0	1	1	比較
4-16	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0	1	1	比較

* 比較活性剤: $\text{CaF}_{17}\text{SO}_2(\text{C}_3\text{H}_7)_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$

【0150】表4記載の通り、本発明の請求項4の発明の構成の場合に、濃度ムラ、乾燥ムラの改良効果に優ることがわかる。

【0151】即ち、本発明の請求項4の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用い、実質的にホウ素化合物を含有しない現像液及び定着液で処理することにより、水質汚濁防止法の規制に該当する物質を削減し水質良化に貢献することはもちろんのこと、現像槽起因の濃度ムラ及び乾燥ムラが良化し画質が向上することがわかる。これはホウ素化合物を含まない処理液と一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物との組み合わせにより特に発揮された効果によるものである。

【0152】実施例5

実施例1の定着剤の酢酸ソーダの量について、表5記載の量に変更し、また、亜硫酸塩の種類と量について表5記載のように変更した以外は実施例1と同様にして定着

剤を調製した。

【0153】実施例1と同様にしてTCX-201、SRX-101にて処理を行い画像欠陥を評価した。

【0154】更に定着性の尺度として未露光フィルムを処理したときの残留銀の評価を下記に従い行った。

【0155】〈残留銀の評価〉得られた未露光処理済み試料に硫化ナトリウム 2.6×10^{-3} モル/L水溶液(残留銀評価液)を一滴滴下し、3分放置後、液を拭き

取って常温常湿下で15時間放置した。その後、残留銀評価液を滴下した部分と滴下しない部分のブルー光の透過濃度をPDA-65型濃度計(コニカ(株)製)を用いて測定し、その差をもって残留銀の目安とした。値が0.03以下であれば問題ないが、それ以上であると銀画像が経時で変色したり濃度低下を引き起こす。

【0156】以上の経過および結果を表5に示す。

【0157】

【表5】

45

46

実験 No.	感光材料		処理			評価結果		備考	
	試料 No.	フッ素系界面活性剤	現像液	定着液 酢酸ソーダ濃度 〔mol/L〕	定着液 亜硫酸塩濃度 〔mol/L〕	画像欠陥	残留銀		
		種類							
5-1 1	一般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	0.8	4	0.015	本発明	
5-2 1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0.8	5	0.005	本発明	
5-3 2	一般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	1.0	4	0.02	本発明	
5-4 2	一般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	1.0	5	0.01	本発明	
5-5 3	一般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	1.2	4	0.025	本発明	
5-6 9	一般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	1.2	5	0.015	本発明	
5-7 1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	2	0.035	比較	
5-8 1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0.2	2	0.025	比較	
5-9 1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0.5	1.8	2	0.06	比較	
5-10 4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β(エリソルビン酸)	0	0.7	5	0.02	本発明	
5-11 4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	2	0.02	比較	
5-12 6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	0.4	0.3	1	0.035	比較	
5-13 6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	0	0.3	1	0.035	比較	
5-14 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	1	0.035	比較	
5-15 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0.3	1	0.035	比較	

*比較活性剤 : CsFr₇SO₂(C₃H₁₇)(CH₂CH₂O)₁₅H

【0158】表5に記載の通り、本発明の請求項5の発明の構成の場合に、画像欠陥の改良、定着性（残留銀の改良）に優れることがわかる。

【0159】即ち、本発明の請求項5の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用い、酢酸塩を実質的に含有せず亜硫酸塩を0.5～1.5mol/L含有する定着液で処理することにより、処理液そのものの臭気性を良化することはもちろんのこと、結晶化、銀スラッジ発生による故障発生を解消し画質を大きく向上することがわかる。又、定着性も向上した。これは從来定着バッファー剤として用いられてきた酢酸塩を亜硫酸塩に置き換えることによって、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物と組み

合わせることにより特に発揮された効果によるものである。

【0160】実施例6

感光材料の保護層中の硬膜剤濃度とゼラチン量について、現像液処理中及び定着液処理中の膨潤度が表6記載のようになるように変更した以外は実施例1と同様にして感光材料を作製した。

【0161】実施例1、3と同様にしてTCX-201、SRX-101にて処理を行い画像欠陥、現像ムラ、乾燥ムラを評価した。

【0162】以上の経過および結果を表6に示す。

【0163】

【表6】

実験 No.	感光材料		処理		評価結果			備 考	
	試料 No.	種類	添加量 (ng/片面m ²)	現像液	現像処理中 膨潤度 (%)	定着処理中 膨潤度 (%)	画像欠陥	現像ムラ	乾燥ムラ
6-1 1	一般式(1)-50	2	α (ハイドロキノン)	120	120	4	4	5	本発明
6-2 1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	120	120	5	5	5	本発明
6-3 2	一般式(1)-73	2	α (ハイドロキノン)	120	120	4	4	5	本発明
6-4 2	一般式(1)-73	2	β (エリソルビン酸)	120	120	5	5	5	本発明
6-5 3	一般式(2)-44	2	α (ハイドロキノン)	120	120	4	4	5	本発明
6-6 3	一般式(2)-44	2	β (エリソルビン酸)	120	120	5	5	5	本発明
6-7 1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	60.0	120	2	2	3	比較
6-8 1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	120	60	2	2	3	比較
6-9 1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	60	60	2	2	2	比較
6-10 1	一般式(1)-50	2	β (エリソルビン酸)	250.0	250	1	1	1	比較
6-11 4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β (エリソルビン酸)	130	130	5	4	4	本発明
6-12 4	一般式(1)-50 一般式(1)-72	1 1	β (エリソルビン酸)	50	50	2	2	2	比較
6-13 6	*比較活性剤	2	α (ハイドロキノン)	60	60	1	1	1	比較
6-14 6	*比較活性剤	2	α (ハイドロキノン)	240	240	1	1	1	比較
6-15 6	*比較活性剤	2	β (エリソルビン酸)	60	60	1	1	1	比較
6-16 6	*比較活性剤	2	β (エリソルビン酸)	240	240	1	1	1	比較

* 比較活性剤 : $C_8F_{17}SO_2(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_{15}H$

【0164】表6に記載の通り、本発明の請求項6の発明の構成の場合に、画像欠陥、現像ムラ、乾燥ムラに対し優れた改良効果を示していることがわかる。

【0165】即ち、本発明の請求項6の発明の構成の如く、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物を含有する感光材料を用い、現像液処理中及び定着液処理中の膨潤度を100~200%になるように調整することにより、フィルム故障は防止され、現像ムラ及び乾燥ムラ画質が大幅に向かうことがわかる。銀スラッジ、結晶化の発生も過酷な処理条件下においても減少していくことが認められる。これは膨潤度をコントロールでき

たことと、一般式(1)又は一般式(2)で表される化合物と処理液との組み合わせにより特に發揮された効果によるものである。

【0166】

【発明の効果】本発明により、自動現像機でハロゲン化銀写真感光材料を処理する際の、処理液低補充、連続処理の長期継続化、処理液疲労濃縮化等の過酷な処理条件下で発生しやすくなる診断上致命的となる濃度ムラ、銀スラッジや結晶付着による濃度欠陥の発生が改善されたハロゲン化銀写真感光材料の処理方法を提供できる。

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-323728
 (43)Date of publication of application : 08.11.2002

(51)Int.CI. G03C 1/043
 G03C 5/26
 G03C 5/30
 G03C 5/38

(21)Application number : 2001-125795 (71)Applicant : KONICA CORP
 (22)Date of filing : 24.04.2001 (72)Inventor : TSUKADA KAZUYA

(54) PROCESSING METHOD FOR SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

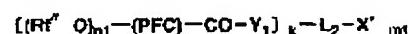
(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a processing method for a silver halide photographic sensitive material by which the occurrence of unevenness in density causing a fatal mistake in diagnosis and defects in density due to the sticking of silver sludge and crystals is suppressed under severe processing conditions, e.g. reduced replenishment of a processing solution, prolonged continuous processing or fatigue or concentration of a processing solution when a silver halide photographic sensitive material is processed with an automatic processing machine.

一般式(1)



一般式(2)



SOLUTION: In the processing method in which a silver halide photographic sensitive material having a silver halide photographic emulsion layer and a non-photosensitive hydrophilic colloidal layer on the base is processed with an automatic processing machine having at least a developing solution, a fixing solution and washing water, the sensitive material contains a compound of the formula $Rf-(O-Rf')_n-L_1-X_m$ or $[(Rf''O)_n-(PFC)-CO-Y_1]_k-L_2-X'm_1$ and the developing solution contains reductones.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The art of the silver halide photosensitive material characterized by for this sensitive material containing the compound expressed with the following general formula (1) or (2) in the art which processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, and a developer containing reductones.

General formula (1)

Rf expresses the aliphatic series radical containing at least one fluorine atom among a Rf-(O-Rf') n-L1-Xm[type, Rf' expresses the alkylene group containing at least one fluorine atom, n and m express one or more integers, respectively, L1 expresses a mere joint hand or a connection radical, and X expresses a hydroxy group, an anionic radical, or a cationic radical.]

General formula (2)

[(Rf''O) n1-(PFC)-CO-Y1] Inside of a k-L2-X'm1[type, Rf'' expresses the perfluoro-alkyl group which has 1-4 carbon atoms. (PFC) expresses a perfluoro cyclo alkylene group and Y1 expresses the connection radical containing an oxygen atom or a nitrogen atom. L2 shows a mere joint hand or a connection radical, X' expresses the water solubilization polar group containing an anionic radical, a cationic radical, the Nonion nature machine, or a both-sexes radical, n1 expresses the integer of 1-5, k expresses the integer of 1-3, and m1 expresses the integer of 1-5.]

[Claim 2] The art of the silver halide photosensitive material characterized by for this sensitive material containing the compound expressed with said general formula (1) or (2) in the art which processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, and a developer and a fixer not containing ammonium salt substantially.

[Claim 3] The art of the silver halide photosensitive material characterized by for this sensitive material containing the compound expressed with said general formula (1) or (2) in the art which processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, for a developer not containing a glutaraldehyde compound substantially, and a fixer not containing aluminum ion substantially.

[Claim 4] The art of the silver halide photosensitive material characterized by for this sensitive material containing the compound expressed with said general formula (1) or (2) in the art which processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, and a developer and a fixer not containing a boron compound substantially.

[Claim 5] The art of the silver halide photosensitive material characterized by for this sensitive material containing the compound expressed with said general formula (1) or (2) in the art which

processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, and for a fixer not containing acetate substantially, but carrying out 0.5–1.5 mol/L content of the sulfite.

[Claim 6] The art of the silver halide photosensitive material which this sensitive material contains the compound expressed with said general formula (1) or (2) in the art which processes the silver halide photosensitive material which has a silver halide photographic-emulsion layer and a nonphotosensitivity hydrophilic colloid layer on a base material with the auto-processor which has a developer, a fixer, and rinsing water at least, and is characterized by the degree of swelling under developer processing of this sensitive material and fixer processing being 100 – 200%.

[Claim 7] The art of a silver halide photosensitive material of claim 1–6 characterized by a developer and a fixer dissolving a solid developer and a solid fixing agent, respectively given in any 1 term.

[Translation done.]

application of an antioxidant etc.

[0031]
[Formula 1]
-R6(R7)



[0032] In a general formula (3), R6 and R7 express respectively hydroxyl, the amino group (what was permitted by the ethyl group, butyl, the hydroxyethyl radical, the alkyl group of carbon numbers 1-10, etc. is included), the acylamino radical, an alkyl sulfonamino (acetylamino, benzoylamino, etc.) radical, an aryl sulfonamino (methanesulfonamino etc.) radical, alkoxycarboxyamino (benzenesulphonyl amino, p-toluenesulfonyl amino, etc.) radicals (methoxycarbonylamino etc.), a sulhydryl group, or alkylthio groups (a methylthio, ethyl thio, etc.).

[0033] An example desirable as R6 and R7 can mention hydroxyl, the amino group, an alkyl sulfonamino radical, and an aryl sulfonamino radical.

[0034] X is an atomic group required to form five to 8 membered-ring, consists of a carbon atom, an oxygen atom, or a nitrogen atom preferably, and constitutes five to 8 membered-ring in collaboration with two vinyl carbon atoms and carbonyl carbon atoms which R6 and R7 have permuted.

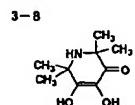
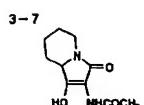
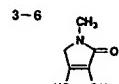
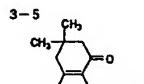
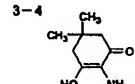
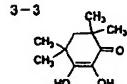
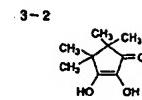
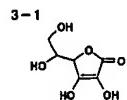
[0035] As an example of X, the combination of -O-, -C(R8)(R9)-, -C(R10)=, -C(=O)-, -N(R11)-, and -N= is mentioned. Here, R8, R9, R10, and R11 express respectively a hydrogen atom, the alkyl group (hydroxyl, a carboxyl group, a sulfonic group, etc. are mentioned as a substituent) which may permute carbon numbers 1-10, hydroxyl, or a carboxyl group. Furthermore, this five to 8 membered-ring may form the condensed ring of saturation or partial saturation.

[0036] Dihydrod α non, dihydropyrene, pyranon, cyclo pen TENON, and pylori non, as an example of this five to 8 membered-ring, each ring, such as pyrazolinone, pyridone, an aza-SHIKURHE xenon, and a uracil, is mentioned. Dihydrod α non, five to 8 desirable membered-ring is each ring of cyclo pen TENON, a cyclohexanone, pyrazolinone, an aza-SHIKURHE xenon, and a uracil.

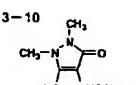
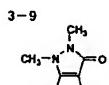
[0037] The compound expressed with a general formula (3) may form salts, such as a lithium, sodium, a potassium, and ammonium.

[0038] Although the example of reductones expressed with a general formula (3) below is shown, it is not limited to these.

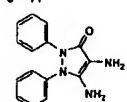
[0039]
[Formula 2]



[0040]
[Formula 3]



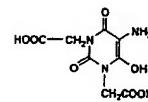
3-11



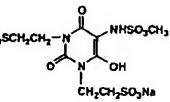
3-12



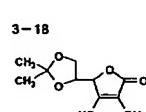
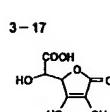
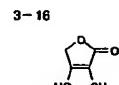
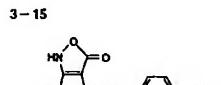
3-13



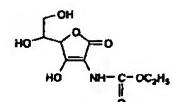
3-14



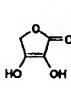
[0041]
[Formula 4]



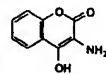
3-19



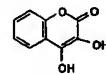
3-20



3-21



3-22



[0042] The above-mentioned desirable example is an ascorbic acid or erythorbic acid (stereoisomerism) (3-1). In the range of per [1-100g] 1L of developers, the amount of the above-mentioned reductones used is good, and is 5-50g preferably.

[0043] In this invention, it is desirable from a viewpoint of toxicology that a developer does not contain a dihydroxybenzene compound substantially. If a dihydroxybenzene compound is not included substantially, it will say that the content is less than 0.001 mol/L.

[0044] If the developer and fixer of this invention according to claim 2 do not contain ammonium salt substantially, it will point out that the content of ammonium salt is less than 0.001 mol/L. It is not containing at all preferably. An accelerator etc. is mentioned as ammonium salt used for a developer, and the ammonium thiosulfate salt used as a fixing chief remedy as ammonium salt used for a fixer is mentioned.

[0045] If the developer of this invention according to claim 3 does not contain a glutaraldehyde compound substantially, it points out that the content is under 0.005 mol/L and not containing at all is desirable for the effectiveness of this invention. Although glutaraldehyde takes various gestalten, such as a JI adduct added to both mono-adduct which one sulfurous acid added to one of the glutaraldehyde itself and two aldehyde parts in the developer, and a dehydrated condensation product, these compounds are named generically and a glutaraldehyde

compound, a call, and a content point out the total quantity.

[0046] Moreover, if a fixer does not contain aluminum ion substantially, it points out that the content is less than 0.0001 mol/L, and not containing at all is desirable for the effectiveness of this invention. Aluminum ion takes various configurations, such as a complex of chelating agents, such as several sorts of hydroxide complexes, an acetic-acid complex, a citric acid, and a tartaric acid, in a fixer, in this invention, these [all] are named generically and aluminum ion, a call, and a content point out the total quantity.

[0047] If a developer and a fixer according to claim 4 do not contain a boron compound substantially, it will point out that the content is less than 0.0001 mol/l. The compound containing boron, such as a boric acid and metabolic acid, is named generically and called boron compound.

[0048] If a fixer according to claim 5 does not contain acetate substantially, it will point out that the content is less than 0.001 mol/l. Although it is 0.5 - 1.5 mol/l as a content of a sulfite, it is 0.5 - 1.2 mol/l preferably, and the effectiveness of this invention can be demonstrated more highly. A sulfite points out salts, such as sodium sulfite and potassium sulfite.

[0049] The degree of swelling under developer processing according to claim 6 and fixer processing points out the average degree of swelling between time amount until it comes out of a fixer 4 seconds after beginning to flood with the average degree of swelling between time amount until it comes out of a developer 5 seconds after conveying the sensitive material of this invention with an auto-processor, and beginning to flood it with a developer, and a fixer.

[0050] When it is made into desiccation thickness (a) and swelling membrane layer thickness (b), a degree of swelling = the value of (b-a) by (a), and is the doubled value (%) 100. Although a degree of swelling is 100 - 200%, it is desirable from a viewpoint of exertion of the effectiveness of this invention that it is 100 - 180% preferably.

[0051] A hydrophilic polymer may be included in the sensitive material of this invention, two or less [3.5 g/mm per sensitivity material one side] are desirable as a content, and two or more [1.0 g/mm] are desirable from a viewpoint of film physical properties and others.

[0052] One of the hydrophilic polymers used for the silver halide emulsion layer of the sensitive material of this invention, a monophotosensitivity hydrophilic colloid layer, etc., is gelatin. Although especially other hydrophilic polymers are not limited, it is desirable to be able to blend a dextran, a dextrin, other polysaccharide, and polyacrylic acid, and to use the thing of average molecular weight 1000-1 million in that case. Especially, it is desirable to use the dextran of 10,000-100,000. When blending gelatin and other hydrophilic polymers, 1 - 50 mass % is desirable to gelatin, and further 5 - 20 mass % are desirable.

[0053] As the above-mentioned gelatin, liming, acid treatment, or the thing that carried out enzyme processing is used preferably. Moreover, a gelatin derivative like acetylation gelatin, FUTARU-ized gelatin, methyl ester-ized gelatin, and propyl ester-ized gelatin can also be used.

[0054] Any hydrophilic polymer other than gelatin, a water-soluble polymer is desirable and can mention a starch derivative, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylic acid and sodium salt, polyacrylamide, a dextrin, a dextran, cyclodextrin, a carrageenan, etc.

[0055] As a silver halide particle used for the sensitive material of this invention, although there is especially no limit, three or more things have a desirable aspect ratio by the plate-like silver halide particle. Furthermore, it is less than [3 or more] 15 preferably, and especially less than [3 or more] eight are desirable. In addition, the ratio of the diameter of circle which has the same area as the projected area of a silver halide particle, and the distance (thickness) of two parallel principal planes is expressed as an aspect ratio.

[0056] A plate-like silver halide particle can be prepared by the approach given [for example,] in a U.S. Pat. No. 5,320,938 number. That is, it is desirable under existence of iodine ion to carry out nucleation by low pCi under the conditions which are easy to form a field (100). After nucleation can perform Ostwald ripening and/or growth, and can obtain a desired particle size and the plate-like silver halide particle which has distribution. A plate-like silver halide particle may be the so-called halogen conversion type (conversion mold) of particle. 0.2-0.5-mol% of halogen converted quantity may be desirable to a silver content, and the stage of conversion may be during physical aging or after physical aging termination.

less pH, there will be especially no limit, but since dacomolor [at the time of a development] is good, the compound of the general formula (I) of a publication is preferably used for JP-6-30870A, for example. When using as a sensitive material for X-rays, in case X Ray is exposed, what is usually used as fluorescent sensitized paper can be used.

[0066] Various kinds of additives for photographs can be used for sensitive material at the process before and behind physical aging or chemical ripening of a silver halide emulsion.

[0067] As a compound which can be used at such a process, various kinds of compounds indicated by RD No. (above) 17643, RD No. (November, 1979) 18716, and RD No. (December, 1989) 308119, for example are mentioned.

[0068] Although what is indicated by Aboba RD is mentioned as a basic material used for the sensitive material of this invention, as a suitable base material, it is plastic film etc., and in order that a support surface may improve the adhesive property of a spreading layer, an undercoating layer may be prepared, or corona discharge, UV irradiation, etc. may be performed. And a silver halide emulsion can be applied to both sides on the base material processed in this way.

[0069] In addition to this, an anti-halation layer, an interlayer, a filter layer, etc. can be prepared in sensitive material if needed.

[0070] The hydrophilic colloid layer of the silver halide emulsion layer and others of sensitive material can be applied on a base material or other layers by the various applying methods. The DIP applying method, a roller-coating cloth method, the curtain applying method, the extrusion applying method, the slide hopper method, etc. can be used for spreading. In detail, said 176 RD and the approach indicated by the term of 27-28-paga "Coatingprocedures" can be used.

[0071] The wet-bulb temperature of the drying time not more than water content 1000% is [the desiccation conditions when drying / 15-30 degrees C] moreover, desirable [after applying sensitive material] for 1 to 5 minutes.

[0072] The art of the sensitive material of this invention shows the outstanding engine performance in the rapid development processing by the auto-processor all whose processing times are 15 - 30 seconds more preferable for 15 to 60 seconds.

[0073] Usually independent [in for example, the reductiones (erythorbic acid etc.) which are the objects for black-and-white pictures, dihydroxybenzene, 3-pyrazolidone, and aminophenols (1-phenyl-3-pyrazolidone etc.) (N-methyl-aminophenol etc.)] as a developer in a development — or it can use together and use. Although reductiones are used and the effectiveness of this invention is demonstrated in invention according to claim 1, it is desirable that reductiones are included also about invention given [other] in a claim, and it is desirable that dihydroxybenzene is not included substantially.

[0074] An organic reducing agent besides the sulfite of a publication can be used for JP-6-138591A as preservatives, in addition the bisulfite addition product of the chelating agent of a publication or a hardening agent can be used for a developer at JP-6-138591A. Moreover, it is also desirable to add a silver sludge inhibitor given in JP-5-289255A and 6-308650, a cyclodextrin compound given in JP-1-124853A, and an amine compound given in a U.S. Pat. No. 4,269,929 number.

[0075] It is required for a developer to use a buffer. Moreover, a sodium carbonate, potassium carbonate, Sodium bicarbonate, potassium bicarbonate, phosphoric acid 3 sodium, phosphoric acid 3 potassium, Phosphoric acid 2 potassium, sodium borate, a boric acid potassium, 4 sodium borate (boric acid), 4 boric-acid potassium, α -hydroxybenzoic acid sodium (sodium salicylate), An α -hydroxybenzoic acid potassium, 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid sodium (5-sulfosalicylic acid sodium), A 5-sulfo-2-hydroxybenzoic-acid potassium (5-sulfosalicylic acid potassium) etc. can be mentioned, and a required buffer can be chosen according to the configuration of this invention.

[0076] Furthermore, as an accelerator, a thioether system compound, a ρ -phenylene diamine system compound, quaternary ammonium salt, para aminophenol, an amine system compound, polyalkylene oxide, other 1-phenyl-3-pyrazolidone, hydrazines, the Mesoy-i-on mold compound, an ion mold compound, imidazole derivatives, etc. can be used if needed. Moreover, organic fogging inhibitors, such as the alkali-metal halogenide like a potassium iodide and benzotriazol, 6-nitrobenzo imidazole, 5-nitroglycerine iso indazole, 5-methyl benzotriazol, 5-nitrobenzo triazole,

[0057] As a silver halide particle, a silver bromide, a silver chloride, iodine silver bromide, silver chlorobromide, silver iodochloride, salt iodine silver bromide, etc. can be used. Although less than [2.0 mol %] is desirable as average silver iodide content in the whole silver halide particle as for the content of silver iodide, less than [1.0 mol %] is still more desirable.

[0058] It is desirable to use gelatin as a dispersion medium for protective colloid of a silver halide particle, and qualification gelatin, such as alkali treatment gelatin, acid-treatment gelatin, low-molecular-weight gelatin (molecular weight is 20,000-100,000), and FUTARU-ized gelatin, is used as gelatin. Moreover, hydrophilic colloid other than this can also be used. concrete — a research disclosure magazine (it omits Research Disclosure and Following RD) — what is indicated by 176 volumes, 17643, and IX term (December, 1978) is mentioned. As an amount of gelatin, it is desirable that the gelatin total amount of all the hydrophilic colloid layers per sensitive-material one side is 1.0 - 3.5 g/m².

[0059] Unnecessary fusibility salts may be removed at the time of growth of a silver halide particle, or it could be freely made to contain. When removing these salts, based on the approach of a publication, it can carry out to 176 RD and II term of 17843.

[0060] A silver halide particle can give chemical sensitization. About chemical ripening, i.e., the conditions of the process of chemical sensitization, for example, pH and pAg, temperature, and especially time amount, there is no limit and it can carry out on the conditions currently generally performed in this industry. Independent [in the noble-metals sensitization method using the sulfur-sensitization method using the compound or the active gelatin containing complex ion and the sulfur which can react, the selenium sensitization method using a selenium compound, the tellurium sensitization method using a tellurium compound, the reduction-sensitization method using the reducibility matter, gold and others, and noble metals etc.] for chemical sensitization — or although it can combine and use, a selenium sensitization method, a tellurium sensitization method, a reduction-sensitization method, etc. are used preferably, and especially a selenium sensitization method is used preferably especially.

[0061] The selenium sensitizer is indicated by a U.S. Pat. No. 1,574,944 number, said 1,602,592 numbers, said 1,623,499 numbers, JP-60-150046A, JP-4-25832A, 4-109240, 4-147250, etc.

[0062] As a useful selenium sensitizer, colloid selenium metal and iso seleno cyanates (allyl compound iso seleno cyanate etc.) Selenourea (N and N-dimethyl selenourea, N and N'-triethyl triethyl selenourea, etc.) seleno ketones and seleno amides (a seleno acetone, seleno acetophenone, etc.) (a seleno acetamide → seleno carboxylic acids, such as N and N-dimethyl seleno benzamide, and seleno ester (2-seleno propionic acid → Seleneophosphate (tree p-TORISE leno phosphate etc.), such as methyl-3-selenobutyrate, and SERENAIDO (diethyl SERENAIDO, diethyl JISERENAIDO, triphenyl phosphine SERENAIDO, etc.) are mentioned. Especially desirable selenium sensitizers are SERENAIDO.

[0063] Although the amount of the selenium sensitizer used changes according to the selenium compound to be used, a silver halide particle, chemical-sensitizing conditions, etc., generally about 10-8 to ten - four mole per one mol of silver halides are used for. Moreover, according to the property of the selenium compound to be used, it is sufficient as the addition approach, independent, or the approach currently indicated by JP-4-140739A also by the approach of dissolving in a mixed solvent and adding, or the approach of adding with a gelatin solution beforehand and adding, i.e., an approach of adding with the gelatin of the emulsification distribution object of a mixed solution with the polymer of organic solvent fusibility, of organic solvents, such as water or a methanol, ethanol, and methyl acetate.

[0064] Spectral sensitization of the silver halide emulsion may be carried out by cyanine dye and others. Although sensitizing dye may be used independently, those combination may be used and the combination of sensitizing dye is often especially used for the purpose of a strong color sensitizing.

[0065] When using the sensitive material of this invention as a medical-application double-sided emulsion X-ray sensitive material, it is desirable to prepare a crossing light filter layer in order to raise image sharp nature. In this crossing light filter layer, the solid-state particle dispersing element of a color contains in order to absorb crossing light. As such a color, to with a pH of nine or more alkali, it is meltable, and if it is the color which has refractory structure by seven or

5-chloro-benzotriazol, 2-thiazoyl-benzimidazole, 2-thiazoyl methyl-benzimidazole, indazole, hydroxyazaindoline, and an adenine, can be used as a fogging inhibitor.

[0077] The compound of a publication can be further used for methyl cellosolve, a methanol, an acetone, dimethylformamide, a cyclohexane compound, JP-4-33378B, and 44-9509 as an organic solvent for raising the solubility of a developing agent, in addition a stain inhibitor, a silver sludge inhibitor, and an interlayer effect accelerator can also be used for a developer.

[0078] Well-known compounds, such as a fixing chief remedy, a chelating agent, a buffer for pH, and preservatives, can be used for a fixer, for example, the thing of a publication can be used for JP-4-242246A or 5-113632.

[0079] A thiosulfate, a thiocyanate, etc. are used as a fixing agent and preservatives, pH regulator, the water softener, etc. may be included further.

[0080] There is a gelschicht which is the liquid with which the solid preparation was dissolved, at least one of a developer and the fixer diluted, and it was prepared as a desirable gelschicht of the art of this invention. A solid preparation is a solid processing agent and, as for the gelschicht, the gelschicht of a tablet, a pill, granulation, powder, etc. is mentioned. Here, powder is the aggregate of a particle crystal, granulation corns powder, generally it is with a 50-micrometer or more particle size [1000 micrometer] granular object, and a tablet carries out compression molding of powder or the granulation at a fixed configuration.

[0081] The amount of the solid preparation supplied at once has desirable 1g or more from a viewpoint of quantum nature, and its 20g or less is desirable from a viewpoint of the stability of developer concentration. Especially, within the limits of this, even when it processes supplementing a developer with a solid preparation directly and dissolving it slowly, it does not have a bad influence on a photograph condition. It is because a solid preparation does not dissolve but dissolves slowly rapidly, so it balances to the presentation corresponding to the amount consumed while processing, even if there are many amounts added at once.

[0082] As for a solid preparation, it is desirable that division weighing capacity is beforehand carried out to the constant rate. The mode which is that division weighing capacity is already been carried out to the predetermined constant rate before setting ["division weighing capacity was carried out beforehand" and] a solid preparation to an automatic processor, for example, is fabricated by the predetermined tablet and predetermined pill of magnitud, the mode by which granulation and powder are subdivided the specified quantity every and packed are mentioned. If division weighing capacity of the solid preparation is beforehand carried out to the constant rate, the consecutive-processing engine performance with a high vary stable supplement precision will be demonstrated.

[0083] The method of tabletting as a manufacturing method of a tablet, after corning a powder-like solid preparation is desirable from a viewpoint of stability of solubility, shelf life, and the photograph engine performance. The granulation approach for tablet formation can use well-known approaches, such as rolling granulation, extrusion granulation, compression granulation, crack granulation, stirring granulation, fluid bed granulation, and spray drying granulation. Next, in case the obtained granulation object is tabletled, a well-known tabletting machine, for example, a hydraulic press machine, a single-engined type tabletting machine, a rotary system tabletting machine, and PURIKETTEN GUMASHIN can be used.

[0084] A tablet and a pill can be protected from moisture by covering with a water-soluble moisture-proof polymer, or using an ingredient with damp-proofing, and it is protected from moisture with powder or granulation by choosing the ingredient which has damp-proofing in each wrapping.

[0085] When processing using the processing liquid prepared from the solid preparation, it is desirable to supplement a developer with water according to the amount of developments of silver halide black-and-white picture sensitive material. In this case, it is desirable to control supply to the developer of a solid preparation and the supplement to the developer of water according to the amount of developments of the silver halide black-and-white picture sensitive material which formed a throughput detection means to detect the amount of developments of silver halide black-and-white picture sensitive material in the auto-processor, and was detected by this throughout detection means. In this case, a supplement of the developer of water is

performed for the following three purposes. It is diluting and thinning the unnecessary chemical carried from the moisture or front liquid carried out with diluting the are recording,harmful control component eluted by the reaction at the time of silver halide black-and-white picture sensitive material being processed by the 1st, and setting concentration constant, and the silver halide black-and-white picture sensitive material processed to the 2nd, and supplying the moisture which evaporated from the tank front face to the 3rd. What is necessary is just to supply water from a water supply tank.

[0086] Although the location which supplies a solid preparation should just be among processing liquid, desirable one has the desirable location where it is open for free passage with the processing section which processes sensitive material, and the component which it is the location where processing liquid is circulating, and there is a still more fixed processing liquid circulating load between the processing sections, and dissolved moves between these processing sections to the processing section. As for a solid preparation, it is desirable to be supplied in the processing liquid by which temperature control is carried out. Generally, for temperature control, the auto-processor is carrying out temperature control of the processing liquid by the electric heater, prepares the heat exchange section in the auxiliary tank connected with the processing tank as the processing section, installs a heater, and sends liquid into this auxiliary tank with a fixed circulating load from a processing tank, and the pump is arranged so that temperature may be closed, it. It is the processing section and the location which was open for free passage like this auxiliary tank, and it is the most desirable approach that a solid preparation is supplied to the location where temperature control was performed.

[0087] And it is desirable that the filter is arranged in order to remove the foreign matter mixed in this auxiliary tank into processing liquid. It is because the processing section is intercepted by the filter section and that an insoluble element flows into the processing section and adheres to sensitive material etc. can prevent the insoluble element of the supplied processing agents by it. [0088] The count of circulation of the developer through which it circulates has the desirable above (a part for 1.0 more times// A part for 0.8 times// Especially / the above,] above) by 0.5 times/, and its following is desirable by 2.0 times/. By this, the dissolution of a solid preparation can be promoted, and generating for a high concentration liquid part of a developer can be prevented, and generating of the concentration nonuniformity of the processed sensitive material can be prevented, and generating of a sensitive material inadequate in processing can be prevented.

[0089]

[Example] Although an example is given and this invention is hereafter explained to a detail, the embodiment of this invention is not limited to this.

[0090] Unless there are one or less example, especially a notice, "%" in an example shows "mass %".

[0091]

<Preparation of the seed emulsion -> A1 Ossein gelatin 24.2g Distilled water 9657ml Surfactant AO-1 (10% methanol water solution) 8.78ml Potassium bromide 10.8g 10% nitric acid 114mB(s)1 2.5 mol/L silver-nitrate water solution 2825ml(C1) Potassium bromide 841g With water D1 to which 2825ml is made 1.75 mol/L potassium-bromide water solution At 42 degrees C of polypropyleneoxy-polyethyleneoxy-disuccinate sodium salt, Following silver potential controlled-variable AO-1 : JP-58-58288,B, using the mixed agitator shown in 58-58289, 1.5 minutes was required with coincidence aligation, 484.3ml of each of a solution (B1) and a solution (C1) was added in the solution (A1), and nucleation was performed it.

[0092] After having required the time amount for 40 minutes, having raised the temperature of a solution (A1) at 50 degrees C, after stopping addition of a solution (B1) and a solution (C1), and doubling pH with 5.0 in a potassium-hydroxide water solution 3%, the solution (B1) and the solution (C1) were again added for 42 minutes by the flow rate of 5.4 ml/min respectively with coincidence aligation. A 50 degrees C [these 42 degrees C to] temperature up and a solution (B1), and the silver potential between re-coincidence mixing by (C1) (it measures with a complex ion selection electrode by using a saturation silver-silver chloride electrode as a reference electrode) were controlled using the solution (D1) to be set to +8mV and +16mV, respectively.

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/01/30

[0093] pH was doubled with 6 in the potassium-hydroxide water solution 3% after addition termination, and demineralization and rinsing were performed immediately. In 90% or more of a total projected area of a silver halide particle, the maximum adjoining side ratio consisted of the hexagon-head plate-like particle of 1.0~2.0, and this seed emulsion -1 checked with the electron microscope that average thickness was 0.045 micrometers and mean particle diameter (circle diameter conversion) was 0.42 micrometers. Moreover, the coefficient of variation of the distance between two planes of the coefficient of variation of thickness was 45% 42%.

[0094] <Preparation of a plate-like silver-bromide emulsion> The plate-like pure silver-bromide emulsion was prepared using three sorts of solutions indicated below to be the above-mentioned seed emulsions -1.

A2 Ossein gelatin 34.03g Surfactant AO-1 (10% methanol water solution) 2.25ml Seed emulsion -1 1.218 mol/L with water B-2 to which 3669ml is made Potassium bromide 1747g With water C2 to which 3669ml is made Silver nitrate 2493g With water It added with coincidence aligation, having agitated violently, keeping a solution (A2) at 50 degrees C within the reaction container to which 4193ml is made, and having applied the whole quantity of a solution (B-2) and a solution (G2) there for 100 minutes. In the meantime, pH was kept at 9.0 with the potassium-hydroxide water solution, and pAg was kept at 8.6 from beginning to end. The addition rate of a solution (B-2) and a solution (C2) was functionally changed to time amount here, as the critical growth rate was balanced. Namely, except the growth-up seed particle, it added at the suitable addition rate so that there might be no generating of a granule child, and so that it might not multicomponent-ize by Ostwald ripening.

[0095] This emulsion was cooled at 40 degrees C the back at the time of addition termination, 1800ml of water solutions of 13.8% of derivatized gelatin which denaturalized by the phenylcarbamoyl radical as a condensation giant-molecule agent (90% of substitutional rates) was added, and it agitated for 3 minutes. Then, the acetic-acid water solution was added 56%, after adjusting pH of an emulsion to 4.8 and agitating it for 3 minutes, standing was carried out for 20 minutes, supernatant liquor was drained by the decantation, distilled water 11.25L was added further, and supernatant liquor was drained after churning standing.

[0096] Then, it adjusted so that a gelatin water solution and 10% sodium-carbonate water solution might be added and pH might be set to 5.80, and at 50 degrees C, it agitated for 30 minutes and re-distributed. After re-distribution, at 40 degrees C, pH was adjusted to 5.80 and pAg was adjusted to 8.06.

[0097] When the obtained silver-bromide emulsion was observed with the electron microscope, it was the plate-like particle of 20% of sizes of 0.18 micrometers in the mean particle diameter of 0.84 micrometers, and average thickness, and average aspect ratio about 5.3 particle size distribution. Moreover, the amount of gelatin at the time of physical aging termination was 15.8g per one mol of silver halides.

[0098] <Preparation of the silver halide emulsion A> After making into 55 degrees C the emulsion prepared above, adenine 11.3mg, following spectral sensitization (coloring matter A) 450mg, and spectral sensitization (coloring matter B) 45mg were added per one mol of silver halides, and 100ml (ST-1) of stabilizers was added further. It carried out after that for 10 minutes, and 3.5mg and a sodium thioulate were added for chloroacetic acid 10mg and 100mg of ammonium thiocyanates further — after 40 minutes — the following silver iodide fine grain emulsion — the 0.3 mol considerable-amount addition of silver iodide — carrying out — further — after 10 minutes — triphenyl phosphine selenide 5mg — adding — further — it cooled quickly, after adding 500 (ST-1)mg after 40 minutes and adding trimethylol propane 13g and gelatin 30g after 5 minutes, and the emulsion was gelled, and chemical sensitization was ended. Let this emulsion be the silver halide emulsion A.

[0099] Sensitizing dye (A) 5 and 5'-G chloro-9-ethyl-3,3'-G Anhydride ST-of anhydride (sensitizing dye B); of OKISA carbocyanine sodium salt, 5'-G (butyoxycarbonyl)-1,1-diethyl-3, and 3'-G (4-AgX mol) benzimidazolo carbocyanine sodium salt 1 : (3-sulfopropyl) 4-hydroxy-6-methyl - 1, 3, 3a, 7-TETORAZA indene <Preparation of silver iodide particle> A3 Ossein gelatin 100g potassium iodide 8.5g With distilled water B3 set to 2000ml Silver nitrate 360g With distilled water C3 set to 805ml Potassium iodide 352g The solution (A3) was added to the

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/cgi-bin/tran_web.cgi.eje

2006/01/30

reaction container set to 605ml with distilled water, having kept at 40 degrees C and agitating, 30 minutes was required with coincidence aligation and the solution (B3) and the solution (C3) were added by fixed speed. pAg under addition was kept at 13.5 by the pAg control means of a conventional method.

[0100] The generated silver iodide was the mixture of beta-AgI with a mean particle diameter of 0.06 micrometers and gamma-AgI. This emulsion is called silver iodide fine grain emulsion.

[0101] <Production of an undercoating finishing base material> After carrying out corona discharge treatment of 8 W/m² to concentration 0.20 by 175 micrometers in thickness at the both sides of the polyethylene terephthalate (PET) base which carried out blue coloring, under coating was applied, it dried for 1 minute at 110 degrees C, and the undercoating finishing base material was obtained.

[0102] <Production of sensitive material> To both sides of the obtained undercoating finishing base material, it considered as the 1st layer from the direction (color layer) near a base material, and three-layer coincidence spreading of layer [1st] - the 3rd following layer was carried out.

[0103] The 1st layer (color layer)

The addition per two shown 1m of one side of each material.

[0104]

Lining inert gelatin 0.1g / one side m2 Filter color F (solid-state distribution) 70mg / one side m2 Polymeric latex L (40 degrees C of glass transformation points) 70mg / one side m2 Viscosity controlling agent V-1 Amount used as viscosity 10 mPa·s The 2nd layer (emulsion layer)

The silver halide emulsion A They are 1.35g / one side m2 as a silver content. Lining inert gelatin and a dextran (average molecular weight 40,000) A hydrophilic polymer : [90:10 ratios] 1.9g / one side m2 I and 1-dimethylol-1-bromo-1-nitromethane 70 mg/AgX mol Nitrophenyl-triphenyl phosphonium chloride 2.8 mg/AgX mol C4H9OCH₂CH(OH)CH₂N₂ (CH₂COOH) 1.0 g/AgX mol Fogging inhibitor (AF-1) 0.5 mg/AgX mol Colloidal silica (RUDOKUSU AM made from JUPON) 13 g/AgX mol t-butyl catechol 150 mg/AgX mol 1,3-dihydroxybenzene-4-sulfonic-acid ammonium 1.7 g/AgX mol Fogging inhibitor (AF-2) 15 mg/AgX mol Thallium nitrate 55 mg/AgX mol Trimethylol propane 6.5 g/AgX mol Three layer (protective layer) of **** used as viscosity controlling agent (V-1) viscosity 30 mPa·s

**** per two shows 1m of one side except a hardening agent.

[0105]

Lining inert gelatin 0.6g / one side m2 Sodium diethyl sulfosuccinate 5mg / one side m2 Sodium sulfosuccinate (amyl DESHIRU) 3mg / one side m2 C11H23CONH(CH₂CH₂O)₅H 5mg / one side m2 Sodium JI (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 6, 6, 7, and 7-dodecyl fluoro heptyl) sulfosuccinate 1.2mg / one side m2 p-CBH₁₇-C6H₄-O(CH₂CH₂O)₄-SO₃M⁺ 15mg / one side m2 C16H33O(CH₂CH₂O)₁₀H 15mg / one side m2 C11H23CON(H)(CH₂CH₂O)_nH (n=1~10) 40mg / one side m2 Fluorochemical surfactant (the compound of the general formula (1) of this invention, and (2), and comparative compound) (Table 1 publication)

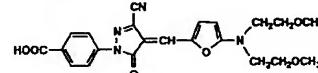
Amount given in Table 1 Fogging inhibitor (AF-3) 3mg / one side m2 Antiseptics (DF-1) 1mg / one side m2 Mat agent which consists of polymethylmethacrylate (mean particle diameter of 3.3 micrometers)

30mg / one side m2, in addition 25mg (H-1) / of hardening agents were added to all the hydrophilic polymers of 3-layers.

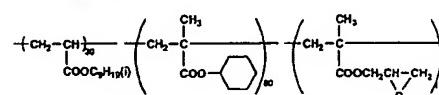
[0106] V-1: Sodium polystyrene sulfonate (Mw** 500,000) The AF-1-1-phenyl-5'-mercapto tetrazole AF-2-1-(3-sodium sulfonate phenyl)-5'-mercapto tetrazole AF-3-1-(4-sodium carboxylato phenyl)-5'-mercapto tetrazole H-1: 1, 2-screw (vinyl sulfonfyl acetamide) ethane [0107]

[Formula 5]

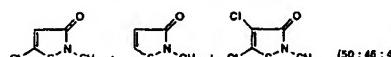
フィルター染料F



ポリマー・テックスL



DF-1



[0108] <Preparation of a processing agent> The solid developer alpha was produced according to the approach shown in <Production of solid developer alpha which makes hydroquinone developing agent> following. In addition, the displayed numeric value is a part for the amount of 100L when using it as a developer.

[0109] (Production of the granulation object A) In the commercial bantamweight division mill, hydroquinone (it abbreviates to HQ hereinafter) 3000g, phenidone 400g, 1000g [of boric acid]. N-acetyl-D, and L-pancillamine 10g and glutaraldehyde sodium bisulfite were ground, respectively until mean particle diameter was set to 10 micrometers. After corning by adding 200g of D-sorbitol to this pulverized coal as 700g of sodium sulfites, and a binder, mixing in a bantamweight division mill for 30 minutes, and adding 30ml water for about 5 minutes at a room temperature by the commercial stirring granulation in a plane, the granulation object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine for 2 hours, the moisture of a granulation object was removed nearly completely, and the granulation object A was produced.

[0110] (Production of the granulation object B) 5300g of potassium carbonate, 50g of potassium bicarbonate, and 200g of potassium bromides were ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers in the commercial bantamweight division mill, respectively. To this pulverized coal, a lithium hydroxide and 200g of hydrates, 250g (DTPA and SH) of pentetic acid, Add 1-phenyl-5-mercaptopropane 5g, 4000g [of sodium sulfites], and binder mannitol 1000g, and it mixes in a bantamweight division mill for 30 minutes. After corning by adding 30ml water for about 15 minutes at a room temperature by the commercial stirring granulation in a plane, the granulation object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine for 2 hours, the moisture of a granulation object was removed nearly completely, and the granulation object B was produced.

[0111] 1-octane sulfonic-acid sodium is added. (Production of the solid developer alpha) the above-mentioned granulation objects A and B — so that it may be alike, respectively and may become 3% of each mass tough in each obtained mixture, after mixing to homogeneity for 10 minutes in the room by which gas conditioning was carried out according to the individual at 25 degrees C below at 40%RH, respectively using a mixer — with the tabulating machine which converted press correction 1527HU (the Kikusui factory company make) As a fill per one lock, by the granulation object A, it adjusted so that it might be set to 9.5g, and the compression making

tablet was performed, and each tablet for developers of a cylindrical shape with a diameter of 30mm was produced with 10.09g and the granulation object B. Even the pyro bag that made aluminum contain for moisture proof of each tablets A and B carried out the 3.5L considerable-amount [every] enclosure package of developer as a developer, respectively. Let these be the solid developers alpha.

[0112] <Production of the solid developer beta which makes a developing agent erythorbic acid (instantiation compound 3-1 of this invention)> The solid developer beta was produced according to the approach shown below. In addition, the displayed numeric value is a part for the amount of 100, when using it as a developer.

[0113] (Production of the granulation object C) Phenidone 400g, N-acetyl-D, and L-penicillamine 10g and 800g of glutaraldehyde sodium bisulfite are ground until it is set to an average of 10 micrometers in a commercial bantamweight division mill, respectively. They are 1500g of sodium metabisulfite, and erythorbic acid soda (hereinafter) to these fines. 5800g and 600g of binder D-sorbitol are added, and it mixes in a mill for 30 minutes. It abbreviates to ER — for about 10 minutes at a room temperature by the commercial stirring granulation in a plane. After corning by adding 30ml water, the granulation object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine for 2 hours, the moisture of a granulation object was removed nearly completely, and the granulation object C was produced.

[0114] (Production of the granulation object D) mean particle diameter is 10 micrometers in the bantamweight division mill of respectively marketing of 10300g of potassium carbonate, and 100g of potassium bicarbonate — it ground until it became. To this pulverized coal, diethylmethamine 5 sodium acetate (DTPA and Na) 500g, 40g and following compound AF-2 for 950g and following compound AF-1 10g. Add mannitol 2000g and 700g of D-sorbitol as 7g [of potassium iodides], and methyl-beta-cyclodextrin 200g, and a binder, and it mixes in a bantamweight division mill for 30 minutes. After corning by adding 30ml water for about 15 minutes at a room temperature by the commercial stirring granulation in a plane, the granulation object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine for 2 hours, the moisture of a granulation object was removed nearly completely, and the granulation object D was produced.

[0115] Compound AF-1:—(H)- in each of tetra-ZORIRU sodium acetate (production of solid developer beta) above-mentioned granulation objects C and D, 1.3% of each mass After mixing to homogeneity for 10 minutes in the room by which added 1-octane sulfonic acid sodium so that it might become, and gas conditioning was carried out according to the individual at 25 degrees C according to the individual below at 40RH, respectively using a mixer. Like the above-mentioned solid developer alpha, as a fill, the granulation object C performed the compression making tablet so that 10.0g, and the granulation object D might be set to 10.0g, and it produced each development tablet of a cylindrical shape with a diameter of 30mm. Even the pyro bag that made aluminum contain carried out the 3.5L considerable-amount [every] enclosure package of developers for moisture proof of the produced tablet C and Tablet D. Let these be the solid developers beta.

[0116] <Production of a solid fixing tablet> According to the approach shown below, the solid fixing tablet which becomes a 100, considerable amount as a fixer was produced.

[0117] (Production of the granulation object E) It ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers in the bantamweight division mill of ammonium thiosulfate / 15000g [of sodium thiosulfate] (90/10 mass ratio) marketing. Pineapple flow 1300g was added to this pulverized coal as 900g of sodium metabisulfite, and a binder, 50ml of water was added, the stirring granulation was performed, the granulation object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine, moisture was removed nearly completely, and the granulation object E was produced.

[0118] (Production of the granulation object F) It ground until mean particle diameter was set to 10 micrometers in the bantamweight division mill of 1500g of an aluminum sulfate and 8 monohydrates, 1200g of succinic acid, 250g of boric acid, 300g of tartaric acids, and 200g [of sodium gluconate] marketing. 250g of D-mannitol and 120g of D-sorbitol were added to this pulverized coal, 30ml of water was added, the stirring granulation was performed, the granulation

object was dried at 40 degrees C with the fluidized-bed-drying machine, moisture was removed nearly completely, and the granulation object F was produced.

[0119] In the granulation object E produced as mentioned above, 3000g of beta-alanine, 1400g of sodium acetate, 1-hexane sulfonic acid sodium is added so that it may become 3.0% of gross mass. Further furthermore, in the granulation object F 1500g of sodium acetate and 1-hexane sulfonic-acid sodium are added so that it may become 3.0% of gross mass. each mixture obtained after mixing to homogeneity for 10 minutes in the room by which gas conditioning was carried out to below 40RH at 25 degrees C, respectively using a mixer — the Kikusui factory company make — tough — with the tabletting machine which converted press correction 1527HU As a fill per one lock, the granulation object E performed the compression making tablet so that 10.2g and the granulation object F might be set to 11.2g, and it produced each solid fixing tablet of a cylindrical shape with a diameter of 30mm.

[0120] Even the pyro bag that made aluminum contain carried out the 3.5L considerable-amount [every] enclosure package of fixers for moisture proof of each solid fixing tablet. Let these be solid fixing tablets (E-F).

<Processing and evaluation> Homogeneity exposure was given so that it might become concentration 1.0 using the sensitive material obtained above, and running processing was performed for this using auto-processor TCX-201 (Konica Corp. make) and SRX-101 (Konica Corp. make).

[0121] The operating time per day was made into 24 hours about TCX-201, and the 200 quarter size processing per day was continued for three months. In addition, standby time amount was made into 30 minutes.

[0122] The operating time per day was made into 10 hours about SRX-101, and the six quarter size processing per day was continued for six months. In addition, standby time amount was made into 10 minutes.

[0123] The processing conditions are as follows.
TCX-201 SRX-101 development temperature 38 degrees C 34 degree-C fixing temperature 36 degrees C 34 degree-C rinsing temperature 18 degrees C (tap water temperature) 18 degrees C (tap water temperature)

Drying temperature 55 degrees C 55 degree-C processing time 60 seconds The amount of 90-second supplements (development/fixing)
180/180/ml/m² 180/180/ml/m²

SRX-101 performed reconstruction which adds an antioxidant plate to a development rack and a tub so that the throat area ratio (opening partial area / volume) of a development tub may be set to 0.01. It checked not influencing development nature by reconstruction.

[0124] It converted small so that the amount of 3.5L of the development solid preparations alpha and beta end e fixing solid preparation could dissolve TCX-M50 (Konica Corp. make) as a chemical mixer, and the antioxidant plate was formed so that the throat area ratio of the subtank tub (tub:7L volume stocked after preparation) which supplies a replenisher might become 0.05 or less. It is moved to the back subtank which it prepared by the above-mentioned chemical mixer, and a solid preparation is supplied as a replenisher. If the processing liquid in a subtank is set to remaining capacity 3.0L, it will prepare the following amount of solid preparation 3.5L by the chemical mixer. Although TCX-201 were originally an internal chemical mixer type, they connected with TCX-M50 (chemical mixer) which changed into the external chemical mixer specification and carried out [above-mentioned] reconstruction.

[0125] In the case of TCX-201, development replenisher 7.8L was put in, it added the aforementioned starter, used initiation of a development as start liquid, the developer tank was filled, in the case of SRX-101, development replenisher 3.9L was put in, it added the same starter, used him as start liquid, and filled the developer tank, 7.5L and in the case of SRX-101, in the case of TCX-201, the fixer was filled with the amount of 1.9L, and it carried out in it, about the fixing tub. In the case of TCX-201, pH 8.0 and in the case of SRX-101, it was made into pH 9.60 about pH of development initiation liquid.

[0126] (Starter formula) Addition to developer 1L Potassium bromide 5.5g HO-

CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-OH 0.05g N-acetyl-D, L-** rock shell lamin 0.10g Sodium metabisulfite Amount which becomes initiation liquid pH With water Prepare three big square sizes exposed to homogeneity for 60ml finishing (Evaluation of concentration nonuniformity) concentration 1.0, 1.35, and 1.7, and it processes one month and three months after in auto-processor TCX-201. It processed three months and six months after, and auto-processor SRX-101 estimated concentration nonuniformity visually in accordance with the following valuation basis.

[0127] 5: 4: in which concentration nonuniformity is not accepted — 3: which diagnosis top trouble does not have although it is nonuniformity made small and a kimono can see — partial — thin concentration — concentration nonuniformity — generating. Concentration nonuniformity chooses three days three months after as the whole surface clearly by deep concentration by generating (Evaluation of failure of image defect and unexposed film) auto-processor TCX-201, a practical use minimum — last-minute level 2: — thin concentration — the whole surface — concentration nonuniformity — generating 1: — It was chosen as ten-sheet random from the film (homogeneity exposure is given so that it may become concentration 1.0) which chooses [both] three days six months after, and carrying out running processing in for three days, and auto-processor SRX-101 estimated the image defect.

[0128] Moreover, the unexposed film was also processed to coincidence and unexposed film failure of the emulsion remainder by silver sludge adhesion and crystal adhesion etc. was evaluated.

The valuation basis 5 of an image defect : There is no Poti-like defect, and concentration escapes from several places in the shape of Poti, and results in the direction of 3 edge which has dirt adhesion partially although there is no Poti-like defect used as 4 diagnoses top trouble dirt is not accepted to be, either (Poti-like defect), 2 which has dirt adhesion a little. Although the Poti-like defect in which concentration has fallen out or concentration is high conversely is accepted and the size of Poti is small, a number is a little many Poti-like defects (concentration lack) in which 1:size is large. 2:several places in which many concentration rises (+0.5) can see on the whole surface, and neither silver sludge adhesion nor valuation-basis 3:silver sludge adhesion of failure of many unexposed films nor the emulsion remainder has them, 1 with the small emulsion remainder: There is much silver sludge adhesion and progress of the more than the emulsion remainder is accepted to be to the whole surface, and a result are shown in Table 1.

[0129]
[Table 1]

実験 No.	試料 No.	曝光条件		現液液	評価結果		備 考		
		フル系非表面活性剤			濃度ムラ 両側欠損	未露出フィルム の故障			
		般式(1)-50	般式(1)-50						
1-1	1	般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	2	2	比較		
1-2	1	般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	4	4	本発明		
1-3	2	般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	2	2	比較		
1-4	2	般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	5	5	本発明		
1-5	3	般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	2	2	比較		
1-6	3	般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	4	4	本発明		
1-7	4	般式(1)-50	1	α(ハイドロキノン)	2	2	比較		
1-8	4	般式(1)-50	1	β(エリソルビン酸)	5	5	本発明		
1-9	5	般式(1)-50	1	α(ハイドロキノン)	2	2	比較		
1-10	5	般式(2)-47	1	α(ハイドロキノン)	5	5	本発明		
1-11	6	半透活性剤	2	α(ハイドロキノン)	1	1	比較		
1-12	6	半透活性剤	2	β(エリソルビン酸)	1	1	比較		

* 比活性剤: CH₃CH₂CH₂COO + (CH₂CH₂)_n

[0130] It turns out as given in Table 1 that the amelioration effectiveness is demonstrated about concentration nonuniformity, en image defect, and film failure in the configuration of invention of claim 1 of this invention.

[0131] That is, by processing using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2) with the developer which uses reductones (especially erythorbic acid and escorbic acids) as a chief remedy shows that there is no failure by adhesion of a processing component reason inhibit concentration nonuniformity greatly, and image quality is excellent like the configuration of invention of claim 1 of this invention.

[0132] About the compound expressed with example 2 general formula (1) or a general formula (2), silver halide photosensitive material was produced like the example 1 except having chosen like a Table 2 publication.

[0133] Moreover, the fixing agent was prepared like the example 1 except having changed the ammonium thiosulfate salt in the component of a fixing agent like the thiosulfate of a class given in Table 2, and a content, and having used it.

[0134] Running was performed like [TCX-201 and SRX-101] the example 1, end failure of the image defect of three months and six months after and an unexposed film was evaluated, respectively.

[0135] The above progress and a result are shown in Table 2.

[0136]
[Table 2]

実験 No.	曝光材料 試料 No.	処理		露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)の倍率	評価結果
		現像液	テオ硫酸銀 銀塩			
2-1 1	一酸式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)チオ硫酸ソーダ	154	4	2 本発明
2-2 2	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	154	5	3 本発明
2-3 2	一酸式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)チオ硫酸ソーダ	154	4	2 本発明
2-4 2	一酸式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	154	5	3 本発明
2-5 3	一酸式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)チオ硫酸ソーダ	154	4	2 本発明
2-6 3	一酸式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	154	5	3 本発明
2-7 4	一酸式(1)-50	1	α(ハイドロキノン)チオ硫酸ソーダ	154	4	2 本発明
2-8 4	一酸式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	154	5	3 本発明
2-9 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸アモニウム20% チオ硫酸ソーダ10%	151.4	14.6	3 2 比較
2-10 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	151.4	1	1 比較
2-11 6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)チオ硫酸ソーダ	154	1	1 比較
2-12 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)チオ硫酸ソーダ	154	1	1 比較

* 比較活性剤 : CfF₁₂Sn(C₂H₅)₂(C₂H₅O)₂

[0137] It turns out as given in Table 2 that it has an image defect and the effectiveness excellent in amelioration of failure of an unexposed film in the configuration of invention of claim 2 of this invention.

[0138] That is, by processing ammonium salt using the developer and fixer which are not contained substantially using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2) shows that failure of a fixing processing reason is prevented and image quality improves like the configuration of invention of claim 2 of this invention. This is based on the effectiveness demonstrated especially with the combination of the sensitized material and ammonia free processing liquid containing this compound of this invention.

[0139] The developer and the fixing agent were prepared like the example 1 except having changed the amount of a glutaraldehyde sodium bisulfite salt like the Table 3 publication about example 3 developer, and having changed the amount and pH of solid sulfuric-acid aluminum like the Table 3 publication about the fixing agent.

[0140] Running was performed like [TCX-201 and SRX-101] the example 1, and the approach respectively same three months and six months after estimated the image defect.

[0141] Furthermore, the thing [finishing / processing of a running film] was observed and viewing estimated desiccation nonuniformity also including gloss nonuniformity and the nonuniformity which it is wiped in the style of desiccation and produced on the following criteria.

[0142] <Evaluation of desiccation nonuniformity> Although 5:transparency nonuniformity or reflective nonuniformity is not seen, either but there is no image quality fitness 4:transparency nonuniformity 3 which the reflective nonuniformity of very thin concentration can see in the minute range ; although there is no transparency nonuniformity 1 in which reflective nonuniformity is clearly accepted on the whole surface although reflective nonuniformity is accepted partially and there is no minimum 2:transparency nonuniformity in which practical use on image quality is possible: Progress of the more than in which both transparency nonuniformity and reflective nonuniformity are accepted, and a result are shown in Table 3.

[0143]
[Table 3]

実験 No.	曝光材料 試料 No.	処理		露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)の倍率	評価結果
		現像液	テオ硫酸銀 銀塩			
3-1 1	一酸式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4 3 本発明
3-2 2	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5 3 本発明
3-3 2	一酸式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4 3 本発明
3-4 2	一酸式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5 3 本発明
3-5 3	一酸式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	0	4 3 本発明
3-6 3	一酸式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	0	5 3 本発明
3-7 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	6.0	0	2 1 比較
3-8 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	15	2 2 比較
3-9 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	6.0	15	2 2 比較
3-10 4	一酸式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	0	0	5 3 本発明
3-11 4	一酸式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	6	15	2 2 比較
3-12 6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	6	15	1 1 比較
3-13 6	*比較活性剤	2	β(エリドロキノン)	0	0	1 1 比較
3-14 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	6	15	1 1 比較
3-15 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0	1 1 比較

* 比較活性剤 : CfF₁₂Sn(C₂H₅)₂(C₂H₅O)₂第1:グルタアルデヒドニトロ硫酸銀(10⁻⁴mol/L)第2:四塩化銀(10⁻⁴mol/L)

[0144] It turns out as given in Table 3 that an image defect and the amelioration effectiveness of desiccation nonuniformity are excellent in the configuration of invention of claim 3 of this invention.

[0145] That is, by processing using the developer which does not contain a glutaraldehyde compound substantially, and the fixer which does not contain aluminum ion substantially using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2) like the configuration of invention of claim 3 of this invention shows that crystallization and film failure generating by the silver sludge are canceled notably, the nonuniformity resulting from desiccation also improves greatly and its image quality improves. This is based on the effectiveness demonstrated especially with combination with the sensitive material containing the compound which can cancel self-condensation, by-product generating, etc. by what (it does not contain substantially) the dura mater operation component of a developer and a fixer was made free for, and is expressed with a general formula (1) or a general formula (2).

[0146] About the amount of the boron compound of example 4 developer and a fixer agent, the developer and the fixing agent were prepared like the example 1 except having changed like a Table 4 publication.

[0147] Like examples 1 and 3, it processed in TCX-201 and SRX-101 and concentration nonuniformity and desiccation nonuniformity were evaluated.

[0148] The above progress and a result are shown in Table 4.

[0149]
[Table 4]

実験 No.	試料 No.	処理		露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)の倍率	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)
		現像液	テオ硫酸銀 銀塩			
4-1 1	一酸式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	4	5 本発明
4-2 2	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	5	5 本発明
4-3 2	一酸式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	4	5 本発明
4-4 2	一酸式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	5	5 本発明
4-5 3	一酸式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	4	5 本発明
4-6 3	一酸式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	5	5 本発明
4-7 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	3.0	0	3 2 比較
4-8 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	3.0	3 2 比較
4-9 1	一酸式(1)-50	1	β(エリソルビン酸)	3.0	3.0	2 3 比較
4-10 4	一酸式(1)-50	1	α(ハイドロキノン)	3.5	3.5	2 2 比較
4-11 4	一酸式(1)-50	1	β(エリソルビン酸)	0	0	5 4 本発明
4-12 5	一酸式(1)-73	1	α(ハイドロキノン)	3.5	3.5	2 2 比較
4-13 5	一酸式(2)-27	1	α(ハイドロキノン)	3.5	3.5	2 2 比較
4-14 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	3.5	3.5	1 1 比較
4-15 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	3.0	1 1 比較
4-16 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0	1 1 比較

* 比較活性剤 : CfF₁₂Sn(C₂H₅)₂(C₂H₅O)₂

[0150] It turns out as given in Table 4 that it excels at the amelioration effectiveness of concentration nonuniformity and desiccation nonuniformity in the configuration of invention of claim 4 of this invention.

[0151] That is, by processing with the developer and fixer which do not contain a boron compound substantially using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2) like the configuration of invention of claim 4 of this invention shows that the concentration nonuniformity and desiccation nonuniformity of a developer-tank reason improve, and image quality improves not to mention reducing the matter applicable to regulation of Water Pollution Control Law, and contributing to water quality improvement. This is based on the effectiveness demonstrated especially with combination with the compound expressed with the processing liquid, general formula (1), or general formula (2) which does not contain a boron compound.

[0152] The fixing agent was prepared like the example 1 except having changed into the amount given in Table 5, and having changed [amount / of a sulfite / the class and amount] like a Table 5 publication about the amount of the sodium acetate of the fixing agent of example 5 example 1.

[0153] It processed in TCX-201 and SRX-101 like the example 1, and the image defect was evaluated.

[0154] Furthermore, evaluation of the residual silver when processing an unexposed film as a fixable scale was performed according to the following.

[0155] <Evaluation of residual silver> One drop of sodium-sulfide 2.6×10⁻³moles / L water solution (residual silver evaluation liquid) were dropped at the obtained sample processed [unexposed], and after 3-minute neglect, liquid was wiped off and it was left under ordinary temperature normal relative humidity for 15 hours. Then, the transmission density of the blue light of the part which trickled residual silver evaluation liquid, and the part which is not dropped was measured using the PDA-65 mold concentration meter (Konica Corp. make), and it is considered as the standard of residual silver with the difference. With a value 0.03 [or less], it is satisfactory, but a silver image passes that it is more than it, it discolors by the time or a concentration fall is caused.

[0156] The above progress and a result are shown in Table 5.

実験 No.	試料 No.	処理		露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)の倍率	露光濃度(10 ⁻⁴ mol/L)
		現像液	テオ硫酸銀 銀塩			
5-1 1	一酸式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	0	0.8	4 0.015 本発明
5-2 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0.8	5 0.005 本発明
5-3 2	一酸式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	0	1.0	4 0.015 本発明
5-4 2	一酸式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	0	1.0	5 0.01 本発明
5-5 3	一酸式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	0	1.2	4 0.025 本発明
5-6 3	一酸式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	0	1.2	5 0.015 本発明
5-7 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	2 0.035 比較
5-8 1	一酸式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	0	0.2	2 0.02 比較
5-9 1	一酸式(1)-50	1	β(エリソルビン酸)	0.5	1.8	2 0.04 比較
5-10 4	一酸式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	0	0.7	5 0.02 本発明
5-11 4	一酸式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	2 0.02 比較
5-12 6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	0.4	0.3	1 0.035 比較
5-13 6	*比較活性剤	2	β(エリドロキノン)	0	0.3	1 0.035 比較
5-14 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0.4	0.3	1 0.035 比較
5-15 6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	0	0.3	1 0.035 比較

* 比較活性剤 : CfF₁₂Sn(C₂H₅)₂(C₂H₅O)₂第1:グルタアルデヒドニトロ硫酸銀(10⁻⁴mol/L)第2:四塩化銀(10⁻⁴mol/L)

[0158] It turns out as given in Table 5 that it excels amelioration of an image defect, and fixable (amelioration of residual silver) in the configuration of invention of claim 5 of this invention.

[0159] That is, not to mention improving the odor nature of processing liquid itself, failure generating by crystallization and silver sludge generating is canceled, and by not containing acetate substantially but processing a sulfite with the fixer which carries out 0.5-1.5 mol/L content using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2) like the configuration of invention of claim 5 of this invention, shows improving image quality greatly. Moreover, fixable improved. Even if this transposes the acetate conventionally used as a fixing buffer agent to a sulfite, it is based on the effectiveness demonstrated especially by combining with the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2).

[0160] About the hardening agent concentration and the amount of gelatin in the protective layer of example 5 sensitive material, sensitive material was produced like the example 1 except having changed so that the degree of swelling under developer processing and fixer processing might become like a Table 6 publication.

[0161] It processed in TCX-201 and SRX-101 like examples 1 and 3, and an image defect, development nonuniformity, and desiccation nonuniformity were evaluated.

[0162] The above progress and a result are shown in Table 6.

[0163]
[Table 6]

実験 No.	被光材料 No.	被光材料 種類	被光材料 添加量 (mg/片面)	処理		評価結果		著者名 大和ムラムラ
				現像液	現像液中 濃度(%)	定着時間中 濃度(%)	現像液濃度 変化(%)	
6-1	1	一般式(1)-50	2	α(ハイドロキノン)	120	120	4 4 3	本発明
6-2	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	120	120	5 5 5	本発明
6-3	2	一般式(1)-73	2	α(ハイドロキノン)	120	120	4 4 3	本発明
6-4	2	一般式(1)-73	2	β(エリソルビン酸)	120	120	5 5 5	本発明
6-5	3	一般式(2)-44	2	α(ハイドロキノン)	120	120	4 4 3	本発明
6-6	3	一般式(2)-44	2	β(エリソルビン酸)	120	120	5 5 5	本発明
6-7	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	60.0	120	2 2 3	比 80
6-8	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	120	60	2 2 3	比 80
6-9	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	60	60	2 2 2	比 80
6-10	1	一般式(1)-50	2	β(エリソルビン酸)	250.0	250	1 1 1	比 80
6-11	4	一般式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	130	130	5 4 4	本発明
6-12	4	一般式(1)-73	1	β(エリソルビン酸)	50	50	2 2 2	比 80
6-13	6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	60	60	1 1 1	比 80
6-14	6	*比較活性剤	2	α(ハイドロキノン)	240	240	1 1 1	比 80
6-15	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	60	60	1 1 1	比 80
6-16	6	*比較活性剤	2	β(エリソルビン酸)	240	240	1 1 1	比 80

*比較活性剤 : $\text{Ca}(\text{SiO}_3\text{O}_4)(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$

[0164] It turns out that the amelioration effectiveness which was excellent to an image defect, development nonuniformity, and desiccation nonuniformity in the configuration of invention of claim 6 of this invention is shown in Table 6 as a publication.

[0165] That is, by adjusting the degree of swelling under developer processing and fixer processing using the sensitive material containing the compound expressed with a general formula (1) or a general formula (2), so that it may become 100 ~ 200% shows that film failure is prevented and development nonuniformity and desiccation nonuniformity image quality improve sharply like the configuration of invention of claim 6 of this invention. Decreasing under a silver sludge and a processing condition also with severe generating of crystallization is admitted. This is based on the effectiveness demonstrated especially with the combination of that the degree of swelling was controllable, and the compound and processing liquid expressed with a general formula (1) or a general formula (2).

[0166]

[Effect of the Invention] The art of the concentration nonuniformity which becomes fatal on the diagnosis which becomes easy to generate by this invention under severe processing conditions, such as formation of a processing **** supplement at the time of processing silver halide photosensitive material with an auto-processor, formation of long-term continuation of consecutive processing and processing liquid fatigue inspissation, and the silver halide photosensitive material with which generating of the concentration defect by the silver sludge or crystal adhesion has been improved can be provided.

[Translation done.]